

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение  
высшего образования  
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
Институт нефти и газа  
Кафедра "Технологические машины и оборудование нефтегазового комплекса"

УТВЕРЖДАЮ  
Заведующий кафедрой  
\_\_\_\_\_ Э.А. Петровский  
подпись инициалы, фамилия  
“ ” \_\_\_\_\_ 2016 г.

## **БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА**

### **21.03.01 «Нефтегазовое дело»**

**Разработка технологических клапанов для  
емкостного хранения специальных ПВКЖ**

Руководитель \_\_\_\_\_ зав. каф. ТМиОНГК, д-р техн. наук Э.А. Петровский  
подпись, дата должность, ученая степень инициалы, фамилия

Выпускник \_\_\_\_\_ М.Н. Белоусов  
подпись, дата инициалы, фамилия

Красноярск 2016

## РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа по теме «Разработка технологических клапанов для емкостного хранения специальных ПВКЖ» содержит 91 страницу текстового документа, 1 приложение, 57 использованных источников, 10 листов графического материала.

СПЕЦИАЛЬНАЯ ЖИДКОСТЬ, ЯД, ТОПЛИВО, СИЛИКАГЕЛЬ, УГОЛЬ, ФИЛЬТР, ОБОРУДОВАНИЕ, АЭРОПОРТ, СКЛАД ГСМ, ЕМКОСТЬ, СВОЙСТВА.

Объект – склад ГСМ ООО «РН-Аэро Красноярск».

Цель бакалаврской работы: разработка устройства, позволяющего предотвратить обводнение ПВКЖ при эксплуатации резервуаров, снизить пожароопасность, а также исключить вредное воздействие паров ПВКЖ на организм человека в рабочей зоне.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- а) выполнить анализ основных типов пористых адсорбентов;
- б) разработать методику исследования адсорбции паров воды и ПВКЖ;
- в) провести исследования процесса адсорбции паров воды и ПВКЖ;
- г) разработать конструкцию дыхательного клапана-поглотителя;
- д) выполнить необходимые расчеты основных элементов дыхательного клапана-поглотителя;
- е) разработать рекомендации по эксплуатации дыхательного клапана-поглотителя;
- ж) разработать мероприятия по безопасности и экологичности проекта;
- з) произвести экономические расчеты.

Во многом от качества и соответствия требованиям нормативной документации противоводокристаллизационных присадок к авиационным топливам, зависит безопасность полетов.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	5
1 Состояние вопроса и задачи бакалаврской работы.....	6
1.1 Техничко-экономическое обоснование.....	6
1.2 Характеристика жидкости И-М.....	15
1.3 Выводы и постановка задач исследования.....	17
2 Анализ основных видов пористых адсорбентов.....	18
2.1 Активные угли.....	18
2.2 Силикагели.....	21
2.3 Активный оксид алюминия.....	22
2.4 Цеолиты.....	24
2.4.1 Цеолиты в природе.....	25
2.4.2 Синтетические цеолиты общего назначения.....	26
2.4.3 Синтетические кислотостойкие цеолиты.....	27
2.5 Смешанные адсорбенты.....	30
2.6 Пористые стекла.....	32
2.7 Природные глинистые породы.....	33
2.8 Выводы.....	37
3 Исследование процессов адсорбции.....	38
3.1 Характеристика и выбор типа силикагеля.....	38
3.2 Характеристика и выбор типа активного угля.....	40
3.3 Методика и результаты исследования процесса адсорбции паров воды.....	44
3.4 Методика и результаты исследования процесса адсорбции паров ПВКЖ.....	49
3.5 Выводы.....	51
4 Конструкторская разработка дыхательного клапана-поглотителя.....	53
4.1 Разработка устройства дыхательного клапана-поглотителя.....	53
4.2 Расчет основных деталей.....	56
4.3 Разработка рекомендаций по эксплуатации дыхательного клапана-поглотителя.....	61
4.4 Выводы.....	65
5 Безопасность и экологичность проекта.....	66
5.1 Требования безопасности при работе с жидкостью И-М.....	66
5.2 Технологический процесс десорбции адсорбентов.....	68
5.3 Защита от статического электричества.....	72

5.4 Расчет молниезащиты, требования по её эксплуатации.....	73
6 Экономическая часть.....	78
6.1 Определение затрат на техническую подготовку.....	78
6.2 Затраты на материалы и комплектующие.....	81
6.3 Затраты на изготовление дыхательного клапана-поглотителя.....	81
6.4 Отчисления на социальные нужды.....	84
6.5 Общепроизводственные и общехозяйственные расходы.....	84
6.6 Затраты на монтаж и установку.....	85
6.7 Сумма капиталовложений.....	85
Заключение.....	86
Список использованных источников.....	87
Приложения.....	91

## ВВЕДЕНИЕ

Противоводокристаллизационные жидкости (ПВКЖ) вводятся в топливо для предотвращения образования кристаллов льда и растворения инея.

Во многом от качества и соответствия требованиям нормативной документации противоводокристаллизационных присадок к авиационным топливам, зависит безопасность полетов.

Если в составе ПВКЖ содержится воды, в объеме превышающим допустимые нормы, то она недостаточно смешивается с топливом, а после смешения происходит расслаивание.

При эксплуатации резервуаров для хранения ПВКЖ, в результате их испарения, в рабочей зоне образуется пожароопасная и токсичная среда, которая обладает наркотическим и ядовитым свойствами и вызывает отравления при вдыхании паров, а также через кожные покровы при контакте с жидкостью.

Целью бакалаврской работы является: разработка устройства, позволяющего предотвратить обводнение ПВКЖ при эксплуатации резервуаров, снизить пожароопасность, а также исключить вредное воздействие паров ПВКЖ на организм человека в рабочей зоне.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- а) выполнить анализ основных типов пористых адсорбентов;
- б) разработать методику исследования адсорбции паров воды и ПВКЖ;
- в) провести исследования процесса адсорбции паров воды и ПВКЖ;
- г) разработать конструкцию дыхательного клапана-поглотителя;
- д) выполнить необходимые расчеты основных элементов дыхательного клапана-поглотителя;
- е) разработать рекомендации по эксплуатации дыхательного клапана-поглотителя;
- ж) разработать мероприятия по безопасности и экологичности проекта;
- з) произвести экономические расчеты.

## 1 Состояние вопроса и задачи бакалаврской работы

### 1.1 Технико-экономическое обоснование

Актуальность темы «Разработка технологического оборудования для резервуарного хранения специальных жидкостей ПВКЖ» заключается в том, что в процессе эксплуатации резервуаров для хранения противоводокристаллизационных жидкостей (ПВКЖ), происходит насыщение их водой, находящейся в воздухе, в результате этого происходит ухудшение основных свойств присадок. Кроме этого, при работе с ПВКЖ (операции по приему, перекачке, транспортировке и выдаче) в рабочей зоне образуется пожароопасная и токсичная среда, которая обладает наркотическим и ядовитым свойствами и вызывает отравления даже при вдыхании паров и через кожные покровы при контакте с жидкостью.

Противоводокристаллизационные жидкости ПВКЖ вводятся в топливо для предотвращения образования кристаллов льда и растворения инея (до 0,3 % в зависимости от температуры топлива) [1]. В России применяют четыре марки противоводокристаллизационных жидкостей Исходя из этого, возникает необходимость изучить данные процессы и разработать средства обеспечения нормальных условий эксплуатации резервуаров для хранения ПВКЖ.. В качестве таких присадок широко используют этилцеллозольв (моноэтиловый эфир этиленгликоля) – жидкость И по ГОСТ 8313–88, тетрагидрофурфуриловый спирт – ТГФ по ГОСТ 17477–86 и их 50 %-ные смеси с метанолом (присадки И-М и ТГФ-М) (таблица 1.1) [2-4]. Присадки такого типа широко применяют за рубежом.

Присадку И получают в результате реакции взаимодействия окиси этилена с этиловым спиртом. Этилцеллозольв имеет слабый эфирный запах, выкипает в температурном интервале 128-138 °С [3].

Смеси жидкости И и ТГФ с компонентом М обладают лучшей растворимостью в топливе. При содержании в топливе присадок И-М или ТГФ-М в количествах 0,1-0,3 % температура вспышки понижается на 8-12 °С [4].

Метанол – сильнодействующий яд, вызывающий поражение центральной нервной системы и сердечной системы. При попадании внутрь вызывает слепоту и смерть [5].

Жидкость гигроскопична. Если в ее составе содержится более 2 % воды, она плохо смешивается с топливом, а после смешения расслаивается [2].

Таблица 1.1 – Основные свойства противоводокристаллизационных жидкостей

Показатели	Противоводокристаллизационные жидкости			
	И	И-М	ТГФ	ТГФ-М
Внешний вид	Прозрачная жидкость		Бесцветная или светло-	

	без механических примесей		желтая прозрачная жидкость без механических примесей	
Цветность по платиново-кобальтовой шкале, не более	15	-	-	-
Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	0,928-0,933	0,860-0,864	1,0495-1,0640	0,910-0,920
<b>Содержание воды, %, не более</b>	<b>0,2</b>	<b>0,40</b>	<b>0,15</b>	<b>0,30</b>
Кислотность в пересчете на уксусную кислоту, %, не более	0,005	-	0,02	0,02
Показатель преломления, $n_D^{20}$	1,4070-1,4090	1,3680-1,3720	1,4500-1,4540	1,3850-1,3900
Содержание растворимых загрязнений	-	Выдерживает испытания		
Температура вспышки, °С	40-46	15	-	15
<b>Массовая доля, %:</b>				
<b>фурфурола, не более</b>	-	-	<b>0,20</b>	<b>0,10</b>
<b>этилцеллозольва, не менее</b>	<b>99</b>	<b>49,5</b>	<b>0,005</b>	<b>0,0025</b>
			-	-

Предельная обводненность этилцеллозольва составляет 0,5 % воды (по объему) [4]. Этилцеллозольв обладает наркотическим свойством, ядовит. [Жидкость И-М](#) – нервно-сосудистый яд, вызывает отравления при попадании внутрь даже незначительных количеств, а также при вдыхании паров и через кожные покровы при контакте с жидкостью. Кроме этого, [жидкость И-М](#) является взрывопожароопасным материалом [5].

Промышленное производство тетрагидрофурфурилового спирта основано на реакции гидрирования фурфурола в присутствии катализаторов.

Присадка ТГФ гигроскопична, при содержании в ней воды более 1 % при смешении с топливом происходит расслаивание. Предельно допустимое содержание воды в ТГФ составляет 0,25 % (по массе) [4].

Таким образом, согласно данным таблицы 1.1, допустимое содержание воды в противоводокристаллизационных жидкостях соответствует диапазону от 0,15 до 0,4 %, при большем её содержании происходит ухудшение основных свойств присадок.

Основным источником обводнения ПВКЖ является атмосферная влага, содержащаяся в воздухе в виде водяных паров.

В результате больших и малых дыханий резервуаров для хранения ПВКЖ происходит заполнение газового пространства резервуара воздухом, содержащем значительное количество паров воды, которые в дальнейшем конденсируются и остаются в жидкости. Причём, концентрация влаги в воздухе в зависимости от температуры изменяется (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Содержание воды в воздухе в зависимости от температуры [6]

Температура, °С	-40	-20	0	5	10	15	20	30
Содержание воды, г/м <sup>3</sup>	0,1	1,6	4,8	6,7	9,4	12,5	19,0	35
Содержание воды по объему, %	0,01	0,22	0,6	0,86	1,1	1,56	2,3	4,4

В большинстве случаев хранение ПВКЖ «И-М» осуществляется в горизонтальных резервуарах РГС-60.

Согласно ОСТ 54-3-175-73-99 [5], резервуары должны быть оборудованы дыхательными клапанами с влагопоглотителем, однако в большинстве случаев резервуары оборудованы дыхательными клапанами без влагопоглотителя.

По данным ООО «РН-Аэро Красноярск», оборачиваемость резервуара РГС-60 с противоводокристаллизационной жидкостью в год составляет – 4 раза. Поэтому, только от опорожнений (больших дыханий) резервуара РГС-60 объемом 60 м<sup>3</sup> в летний период со средней температурой 20 °С, в резервуар поступает 1,14 л воды, что составляет 1,9 % от объема ПВКЖ, при этом в зимний период со средней температурой – 20 °С, данный показатель составит 0,096 л, соответственно 0,16 %. Даже содержание воды в ПВКЖ в количестве 0,16 %, уже превышает предельно допустимую норму содержания воды в жидкости ТГФ (см. таблицу 1.1).

Кроме этого, значительная доля воды поступает в резервуар с ПВКЖ во время малых дыханий, в результате температурных колебаний окружающей среды. Исходя из этого, возникает необходимость разработки устройства, позволяющего предотвратить обводнение противоводокристаллизационных жидко-



стей.

Согласно «Руководству по технической эксплуатации складов и объектов ГСМ предприятий ГА» [7], воздух рабочей зоны должен соответствовать требованиям ГОСТ 12.1.005-88 [8]. Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать предельно допустимой концентрации (ПДК) (таблица 1.3) [8].

Таблица 1.3 – Предельно допустимые концентрации в воздухе рабочей зоны

Вещества	Значение предельно допустимой концентрации, мг/м <sup>3</sup>	Класс опасности
Бензин (растворитель топливный)	100	4
Нефрас С150/200	100	4
<b>Этилцеллозольев</b>	<b>10</b>	<b>3</b>
<b>Спирт фурфуриловый +</b>	<b>0,5</b>	<b>2</b>
<b>Метанол</b>	<b>5</b>	<b>3</b>
<b>Жидкость И-М</b>	<b>5</b>	<b>3</b>
Свинец и его неорганические соединения	0,01/0,005	1
Бензол +	15/5	2
Масла минеральные нефтяные +	5	3
Спирт метиловый +	5	3
Спирт этиловый	1000	4

Примечание:

1. Знак "+" означает, что требуется специальная защита кожи и лица.
2. В числителе приведено максимальное значение ПДК, в знаменателе – среднесменное.

По степени воздействия на организм человека вредные вещества разделяются на 4 класса опасности [8]:

- 1 – чрезвычайно опасные;
- 2 – высокоопасные;
- 3 – умеренно опасные;
- 4 – малоопасные.

Не допускается работа в зонах, где концентрация вредных веществ превышает величины ПДК, без применения средств индивидуальной защиты.

Содержание вредных веществ подлежит систематическому контролю органами санитарного надзора.

В соответствии с ГОСТ 12.1.005-88 периодичность контроля в зависимости от класса опасности вредного вещества предусматривается:

2 класса – не реже 1 раза в месяц;

1 класса – не реже 1 раза в 10 дней;

3 и 4 классов – не реже 1 раза в квартал.

Измерение ПДК производится по специальным методикам, допущенным к применению руководящей организацией здравоохранения РФ.

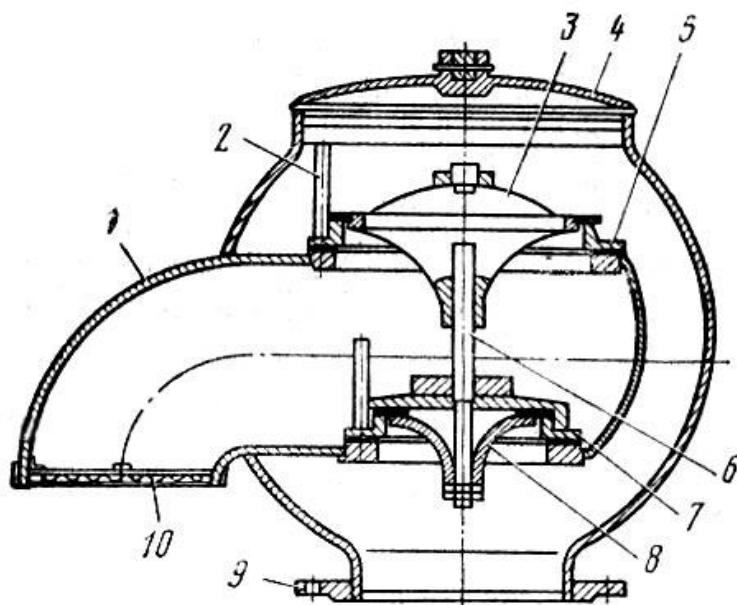
Кроме этого, при работе с ПВКЖ (операции по приему, перекачке, транспортировке и выдаче), необходимо обязательно пользоваться специальной защитой кожи и лица, что в большинстве случаев не выполняется обслуживающим персоналом

Согласно таблицы 1.3, этилцеллозольв (жидкость И) и жидкость И-М относятся к 3-му классу опасности, а фурфуроловый спирт (ТГФ) ко 2-му классу опасности.

Содержание вредных веществ в ряде случаев не подлежит систематическому контролю органами санитарного надзора

Анализируя вышесказанное, считается целесообразным разработка технического решения по предотвращению попадания вредных веществ (пары ПВКЖ) в воздух рабочей зоны.

Так как основным путем проникновения воздуха в резервуар, содержащего пары воды и паров ПВКЖ в рабочую зону является клапан дыхательный типа КД-2 (рисунок 1.1), поэтому в проекте предлагается разработка дыхательного клапана-поглотителя паров воды и ПВКЖ взамен существующего дыхательного клапана.



1 – корпус; 2 – направляющие стержни; 3 – тарелка клапана вакуума; 4 – откидная крышка; 5, 7 – седла; 6 – направляющая; 8 – тарелка избыточного давления; 9 – фланец; 10 – защитная сетка

Рисунок 1.1 – Клапан дыхательный типа КД-2

Существующие конструкции дыхательных клапанов (рисунки 1.2 – 1.4) не обеспечивают поглощения паров воды при поступлении воздуха в резервуар, и поглощения паров ПВКЖ при выходе в атмосферу [9-10].

Поэтому, в качестве конструкторской разработки в проекте предлагается замена существующего дыхательного клапана на разработанный дыхательный клапан-поглотитель.

Дыхательный клапан-поглотитель (рисунок 1.5) включает в себя следующие основные элементы: труба 1, корпус 2, проставки 3 и 9, крышки 4 и 14, тарелки клапанов 5 и 12, основание 10, адсорбенты для паров воды 25 и паров ПВКЖ 28, воздушный фильтр 26.

Разработанное устройство устанавливается на штатное место дыхательного клапана типа КД-2 резервуара РГС-60.

Принцип действия устройства для улавливания паров воды и ПВКЖ состоит в следующем. Прежде чем воздух поступит в резервуар, он проходит через воздушный фильтр 26, где происходит улавливание механических частиц (пыли) и влаги.

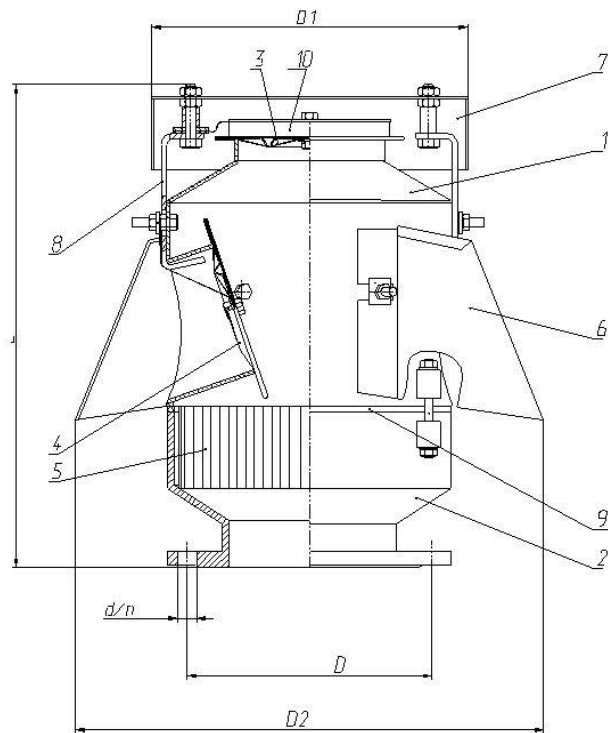


Рисунок 1.2 – Дыхательный клапан типа КДМ

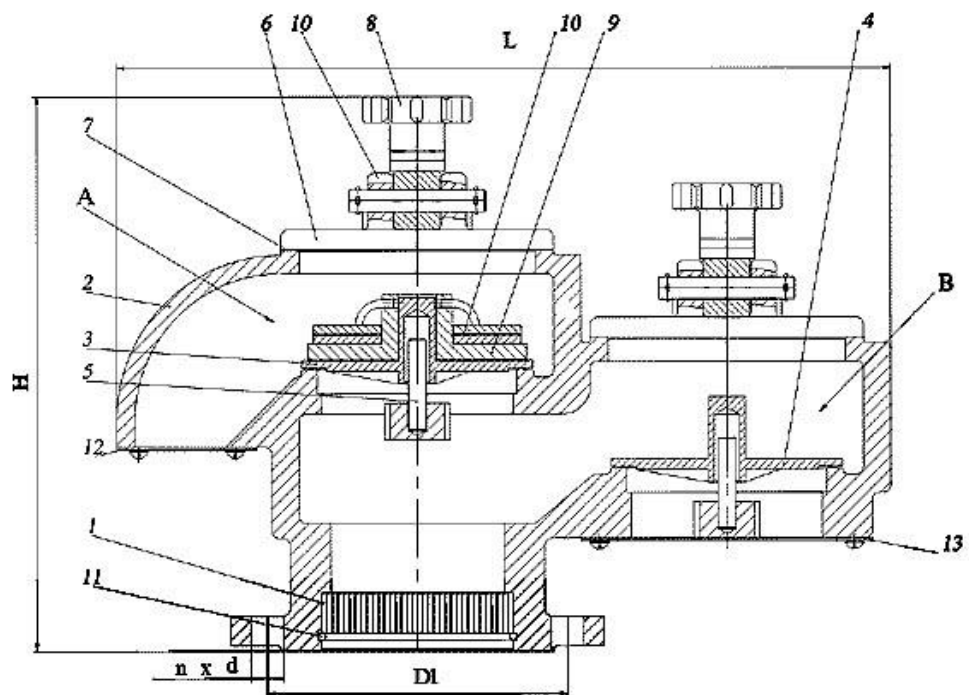


Рисунок 1.3 – Клапан совмещенный механический дыхательный типа СМДК

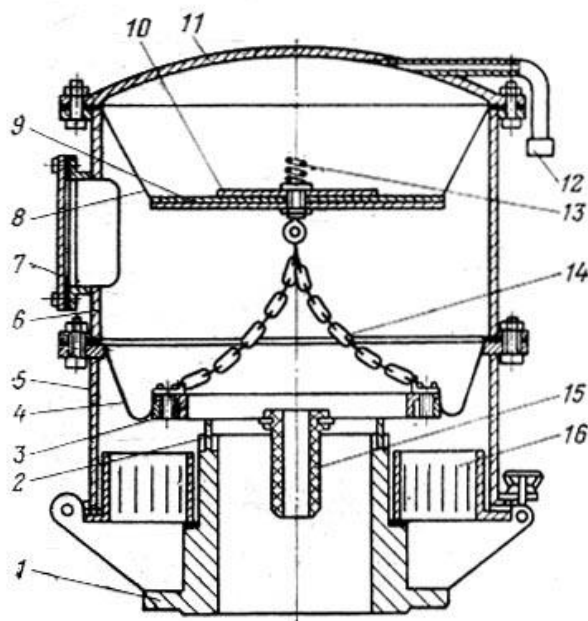


Рисунок 1.4 – Немерзающий мембранный клапан типа НДКМ

Далее очищенный от пыли и частично от влаги воздух с парами воды проникает в патрон с адсорбентом, где происходит процесс адсорбции воды на гранулах адсорбента. Очищенный от паров воды воздух через клапан 5 по трубопроводу 1 под действием разряжения поступает в резервуар РГС-60. В это время клапан 12 закрыт.

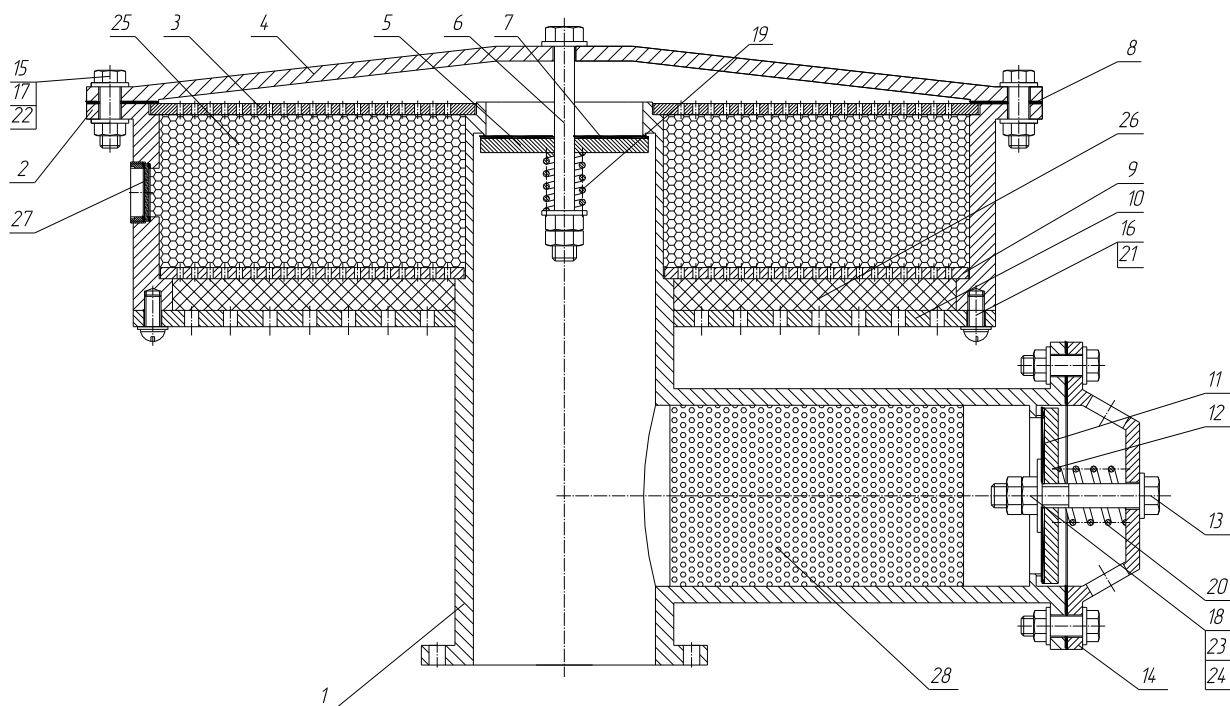
При повышении уровня в резервуаре происходит "выдох" воздуха из резервуара, в данный момент времени клапан 5 закрывается, а выход воздуха в атмосферу, содержащего пары ПВКЖ происходит через адсорбент 28 и клапан 12.

По мере заполнения пор адсорбентов водой и ПВКЖ, их необходимо регенерировать.

В результате проведенного анализа основных видов пористых адсорбентов (рисунок 1.6) установлено, что адсорбенты подразделяются на: активные угли; силикагели; активный оксид алюминия; пористые стекла; природные глинистые породы; цеолиты и смешанные адсорбенты.

В качестве адсорбента для поглощения паров воды наиболее целесообразней применить силикагель.

Для поглощения легколетучих компонентов ПВКЖ (этилцеллозольв, фурфуроловый спирт и метанол) принимаем активный уголь.



1 – труба; 2 – корпус; 3, 9 – проставка; 4, 14 – крышка; 5, 12 – тарелка; 6, 13 – шток; 7, 8, 11 – прокладка; 10 – основание; 15 – болт; 16 – винт; 17, 18 – гайка, 19, 20 – пружина; 21-24 – шайба; 25 – адсорбент паров воды; 26 – воздушный фильтр; 27 – смотровой глазок; 28 – адсорбент для паров ПВКЖ

Рисунок 1.5 – Устройство дыхательного клапана-поглотителя

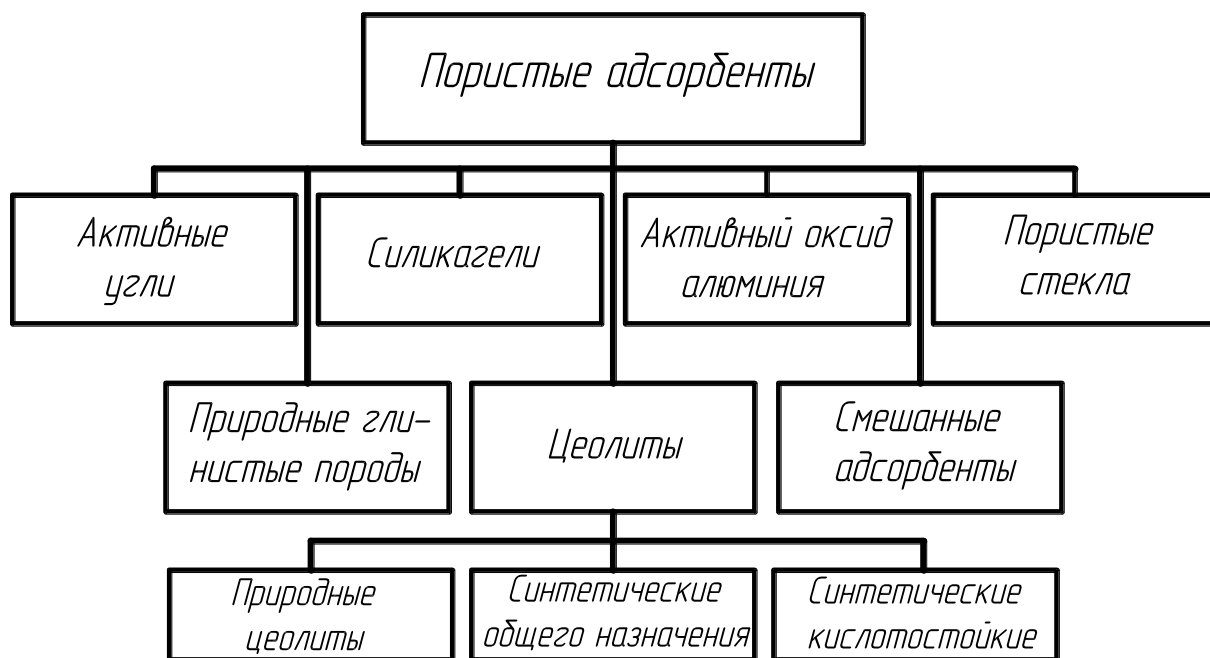


Рисунок 1.6 – Основные виды пористых адсорбентов

Серийно выпускаемые промышленными предприятиями РФ дыхательные клапаны не обеспечивают предотвращение обводнения ПВКЖ и безопасных условий труда.

Анализируя представленные выше факты, целью бакалаврской работы является: разработка устройства, позволяющего предотвратить обводнение ПВКЖ при эксплуатации резервуаров, снизить пожароопасность, а также исключить вредное воздействие паров ПВКЖ на организм человека в рабочей зоне.

Для достижения данной цели необходимо решить следующие задачи:

- а) провести анализ основных типов пористых адсорбентов;
- б) разработать методику исследования адсорбции воды и ПВКЖ;
- в) провести исследования процесса адсорбции паров воды и ПВКЖ;
- г) разработать конструкцию дыхательного клапана-поглотителя;
- д) разработать мероприятия по безопасности и охране труда;
- е) произвести экономические расчеты.

## 1.2 Характеристика жидкости И-М

[Жидкость И-М](#) должна производиться в соответствии с требованиями стандарта ОСТ 54 [5] по технологическому регламенту, согласованному с ЦС авиаГСМ ФГУП Гос НИИ ГА.

[Жидкость И-М](#) по физико-химическим показателям должна соответствовать требованиям и нормам, указанным в таблице 1.4. [Жидкость И-М](#) является токсичным и взрывопожароопасным материалом, что определяется свойствами входящих в ее состав компонентов. [Жидкость И-М](#) нервно-сосудистый яд, вызывает отравления при попадании внутрь даже незначительных количеств, а также при вдыхании паров и через кожные покровы при контакте с жидкостью.

При производстве, применении и хранении жидкости должны соблюдаться правила пожарной безопасности и охраны труда промышленной санитарии по ГОСТ 12.1.004 [11], ГОСТ 12.3.002 [12] и санитарных правил [13].

При хранении, применении, отборе проб и испытаниях [жидкости И-М](#) должны соблюдаться требования, предъявляемые к работе с легковоспламеняющимися и ядовитыми жидкостями. Все работы с [жидкостью И-М](#) внутри помещения должны проводиться на максимально герметичном, заземленном технологическом оборудовании, при наличии противопожарных средств, работающей общеобменной приточно-вытяжной и местной вытяжной вентиляции по ГОСТ 12.4.021 [14].

Таблица 1.4 – Физико-химические показатели жидкости И-М

Наименование показателя	Норма		Метод испытания
	Высший сорт ОКП* 23 32990802	Первый сорт ОКП* 23 3299	
Внешний вид	Прозрачная, бесцветная жидкость		Определение наличия растворимых загрязнений
Плотность при температуре 20 °С, г/см <sup>3</sup> , в пределах	0,858...0,864	0,858...0,866	ГОСТ 18995.1 (арбитражный)
Показатель преломления d, в пределах	1,3660...1,3720	1,3660...1,3720	ГОСТ 18995.2
Массовая для воды, %, не более: на месте производства на месте потребления	0,1 0,4	0,2 0,4	ГОСТ 14870 метод Фишера
Наличие растворимых загрязнений	выдерживает испытания	выдерживает испытания	Определение наличия растворимых загрязнений
Содержание механических примесей	отсутствие	отсутствие	Определение растворимых соединений металлов
Содержание растворимых соединений металлов	отсутствие	отсутствие	Определение растворимых соединений металлов

Примечания.

1. ОКП\* – Общероссийский классификатор продукции.



2. На месте применения норма верхнего предела плотности при температуре 20 °С для высшего сорта допускается не более 0,866 г/см<sup>3</sup>.

При попадании жидкости на кожные покровы ее необходимо смыть струей воды.

### **1.3 Выводы и постановка задач исследования**

На основании проведенного технико-экономического обоснования работы и изучения свойств жидкости И-М установлено, что целью бакалаврской работы является – разработка дыхательного клапана-поглотителя резервуара для хранения ПВКЖ.

Данное устройство позволит:

- предотвратить обводнение ПВКЖ при эксплуатации резервуаров;
- снизить пожароопасность;
- исключить вредное воздействие паров ПВКЖ на организм человека в рабочей зоне.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Провести анализ основных типов пористых адсорбентов.
2. Разработать методику исследования адсорбции воды и ПВКЖ.
3. Провести исследования процесса адсорбции паров воды и ПВКЖ.
4. Разработать конструкцию дыхательного клапана-поглотителя.
5. Разработать мероприятия по безопасности труда.
6. Произвести экономические расчеты.

## **2 Анализ основных видов пористых адсорбентов**

### **2.1 Активные угли**

Активные угли – пористые промышленные адсорбенты, состоящие в основном из углерода [15].

Их получают из различных видов органического сырья: твердого топлива различной степени метаморфизма (торфа, бурого и каменного угля, антрацита), дерева и продуктов его переработки (древесного угля, опилок, отходов бумажного производства), отходов кожевенной промышленности, материалов животного происхождения, например костей.

Угли, отличающиеся высокой механической прочностью, производят из скорлупы кокосовых и других орехов, а также из косточек плодов.

Активные угли как промышленные сорбенты имеют ряд особенностей, определяемых характером их поверхности и пористой структуры [16]. Поверхность кристаллитов углерода электронейтральна, и адсорбция на углях в основном определяется дисперсионными силами взаимодействия.

Как правило, структура угля представлена гаммой пор всех размеров, причем адсорбционная емкость и скорость адсорбции компонентов промышленных газов определяются содержанием микропор в единице массы или объема гранул.

В процессе адсорбции микропоры объемно заполняются адсорбатом. Это очень отчетливо показано Щербаковым при исследовании адсорбции углеводородов на углях, полученных из одного исходного сырья. Образцы углей имели близкий размер зерен (от 1,5 до 2,7 мм), одинаковое развитие мезопористости (0,11-0,13 см<sup>3</sup>/г), но различались объемом микропор  $V_{ми}$  (0,28-0,43 см<sup>3</sup>/г) и соответственно константой предельного адсорбционного объема  $W_o$  (0,29-0,44 см<sup>3</sup>/г).

Характеристика образцов приведена в таблице 2.1.

Улучшение равновесной и кинетической характеристик у наиболее микропористых углей приводит к повышению эффективности работы углеродных адсорбентов в промышленных условиях.

При выборе типа адсорбента для промышленных установок следует учитывать два отличительных свойства активных углей: гидрофобность и горючесть.

Таблица 2.1 – Характеристика образцов

Показатели	Образцы			
	1	2	3	4
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,485	0,470	0,447	0,414
Зернение (в мм), %				
2,7-2,0	33,2	34,0	31,6	56,8
2,0-1,5	63,7	62,8	63,8	42,0
1,5-1,0	3,1	3,2	4,6	1,2
Содержание, %				
зола	7,4	7,1	7,9	5,0

калия	0,20	0,26	0,27	0,10
серы	0,46	0,47	0,67	0,63
Объем пор, см <sup>3</sup> /г				
$V_{mi}$	0,28	0,32	0,33	0,43
$V_{me}$	0,11	0,13	0,12	0,11
$V_{ma}$	0,28	0,31	0,35	0,35
$V_{\Sigma}$	0,67	0,76	0,80	0,80
Структурные констан-				
ты $W_o$ , см <sup>3</sup> /г	0,29	0,33	0,35	0,44
$B \cdot 10^6$ (по бензолу)	0,44	0,54	0,54	0,67
Адсорбционная спо-				
собность, г/100 г				
$a_{C_3H_8}$	9,0	12,8	13,0	14,2
$a_{C_7H_{16}}$	16,2	20,6	20,8	26,1

Адсорбция воды на углях протекает по необычному механизму. Изотермы адсорбции воды на активных углях имеют S-образную форму (рисунок 2.1). Дисперсионные силы взаимодействия молекул воды с углеродной поверхностью очень малы. Начальные участки изотерм воды определяются ее адсорбцией на хемосорбированных поверхностью углей прочных кислородсодержащих радикалах. Эти радикалы получили название «поверхностных оксидов».

Поверхностные оксиды и адсорбированные на них молекулы воды являются адсорбционными центрами, к которым за счет водородных связей происходит присоединение других молекул воды [17].

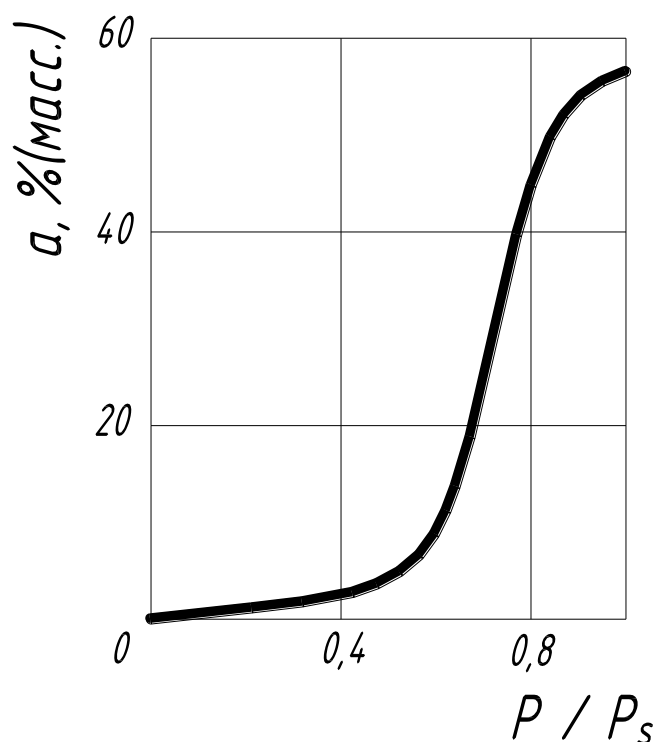


Рисунок 2.1 – Изотерма адсорбции паров воды на активном угле

Число адсорбционных центров по мере повышения давления возрастает, образуются и непрерывно увеличиваются ассоциаты молекул воды, в результате чего адсорбционная способность резко увеличивается. В конечном итоге весь адсорбционный объем микропор заполняется водой. Объем поглощенной углем воды при высоком относительном давлении ( $p/p_s = 0,9$ ) близок к предельному адсорбционному объему микропор (в рассмотренном случае  $0,57 \text{ см}^3$  на  $1 \text{ г}$ ).

Следовательно, адсорбционная способность угля по парам воды тесно связана с его микропористостью. Этот вывод подтвержден данными термогравиметрического анализа образцов активных углей, выдержанных во влажной воздушной атмосфере [18].

Насыщение угля влагой – процесс чрезвычайно медленный: равновесие устанавливается в течение нескольких месяцев. Вследствие этого, во многих реальных технологических процессах влажность среды практически не оказывает влияния на эффективность извлечения примесей из газовой или жидкой сред. Активный уголь – единственный гидрофобный тип промышленных адсорбентов, и это качество предопределило его широкое использование для рекуперации паров, очистки влажных газов и сточных вод.

Отрицательной особенностью активного угля как промышленного адсорбента является его горючесть. На воздухе окисление углей начинается при температуре выше 250 °С. Однако известны случаи пожаров на углеадсорбционных установках при более низких температурах. Очевидно, это связано с образованием пирофорных соединений железа типа  $FeS$  и  $Fe_2S_3$  в результате сероводородной коррозии аппаратуры. Загорание пирофорных соединений железа происходит при относительно низких температурах, и в слое они являются очагами воспламенения всей массы угля. Чтобы уменьшить пожароопасность к активному углю при его получении иногда добавляют до 5 % силикагеля. Такой адсорбент называют силикарбоном. Практически все промышленные активные угли в том или ином количестве содержат зольные примеси, Зола и ее ингредиенты (минеральные примеси) являются катализаторами многих нежелательных реакций, которые могут протекать в адсорбере. На зольных углях при адсорбции сульфида водорода в присутствии воздуха стимулируется образование серной кислоты. При повышенных температурах, характерных для стадии десорбции (например, 250 °С), на зольных углях интенсивно протекает разложение нестойких адсорбатов. Так, значительная часть этилового спирта при 250 °С превращается в ацетальдегид и диоксид углерода. Содержание ацетальдегида в этаноловом конденсате после стадии десорбций из малозольного угля составляет 0,025 %, а из угля, содержащего 30 % золы, 6,2 %. Активные угли предназначены для улавливания относительно плохо сорбирующихся компонентов (например, этилцеллозольва).

## 2.2 Силикагели

Одним из наиболее распространенных в промышленной практике минеральных адсорбентов является силикагель, который обладает хорошо развитой пористостью [19].

По внешнему виду силикагель представляет собой твердые зерна: прозрачные или матовые, бесцветные или светло-коричневые. Выпускается силикагель в виде шариков, таблеток или кусочков неправильной формы с зернами размером в пределах от 0,1 до 7,0 мм. В зависимости от аппаратного оформления рекомендуют следующий гранулометрический состав силикагеля: от 0,1 до 0,25 мм – для процессов с кипящим слоем адсорбента; от 0,5 до 2,0 мм – для жидкофазных процессов и процессов с движущимся слоем адсорбента; от 2,0 до 7,0 мм – для процессов в газовой фазе со стационарным слоем адсорбента.

Силикагели получают на основе диоксида кремния, который, как известно, существует в кристаллической (кварц, тридимит, кристобалит) и аморфной

формах. Силикагель по своей химической природе является гидратированным аморфным кремнеземом ( $SiO_2 \cdot nH_2O$ ) – реакционноспособным соединением переменного состава; превращения его протекают по механизму поликонденсации [20].

Процесс поликонденсации приводит к образованию частиц коллоидных размеров, причем эти частицы имеют форму, близкую к сферической, и размер в пределах от 2 до 20 нм (при специальных методах обработки могут быть получены частицы и значительно больших размеров).

При высушивании гидрогеля кремневой кислоты структурная сетка из связанных между собой сферических частиц сохраняется. В результате увеличения числа частиц и возникновения прочных связей между ними образуется жесткий кремнекислородный каркас. Поры этого каркаса рассматриваются как зазоры между частицами. Основные характеристики пористой структуры определяются размером частиц и плотностью их упаковки.

Силикагель – один из самых первых минеральных синтетических адсорбентов, нашедших широкое применение в промышленной практике. Несмотря на то, что в последние годы бурно развиваются адсорбционные процессы с использованием уникальных кристаллических сорбентов – цеолитов, силикагель не потерял своего промышленного значения. Более того, ожидается существенный рост спроса на него.

Основные преимущества силикагелей: низкая температура, требуемая для регенерации (от 110 до 200 °С) и, как следствие, более низкие энергозатраты, чем при регенерации других промышленных минеральных сорбентов (оксид алюминия, цеолиты); возможность синтеза силикагелей в широком интервале заданных структурных характеристик при использовании достаточно простых технологических приемов; низкая себестоимость при крупнотоннажном промышленном производстве; высокая механическая прочность по отношению к истиранию и раздавливанию.

### **2.3 Активный оксид алюминия**

Другим типом неорганических адсорбентов, широко применяемых в технике для осушки различных сред и для других целей, являются активный оксид алюминия и алюмогели [21, 22].

Рост потребности в активном оксиде алюминия обусловлен развитием таких процессов нефтепереработки, как риформинг, гидроочистка, гидрокрекинг (в которых используются катализаторы, содержащие от 80 до 99 % оксида

алюминия), а также широким применением его в процессах адсорбции. Достоинства оксида алюминия (термическая стабильность, относительная легкость получения, а также доступность сырья и др.) обеспечивают возможность широкого применения его наряду с такими адсорбентами, как силикагели и цеолиты.

Оксид алюминия получают прокаливанием гидроксидов алюминия: тригидратов (гиббсита, байерита, нордстрандита) и моногидратов (диаспора, окристаллизованного бемита, гелеобразного бемита, так называемого псевдобемита). Термическая обработка гидроксидов алюминия приводит к образованию различных форм оксида алюминия. Структура оксида алюминия зависит от типа исходного гидроксида, остаточного содержания воды, присутствия оксидов щелочных и щелочноземельных металлов, а также от условий термической обработки.

Различают следующие типы оксидов алюминия:

- а) низкотемпературные оксиды ( $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ ), в которых  $0 < n < 0,6$ ; их получают при температурах не выше  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  в виде  $\gamma$ -,  $\rho$ -,  $\chi$ -,  $\eta$ -модификаций;
- б) высокотемпературные оксиды (почти безводные), получаемые при  $900$ – $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  в виде  $\sigma$ -,  $\chi$ -,  $\theta$ -модификаций;
- в) при температурах  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  и выше получают инертный  $\alpha$ -оксид алюминия (корунд).

Многообразие областей применения активного оксида алюминия определяют необходимость производства широкой гаммы его сортов. Основные области применения активного оксида алюминия (адсорбента) представлены ниже:

Адсорбционная осушка газов.

Высокая активность оксида алюминия при взаимодействии с полярными адсорбтивами (прежде всего, парами воды) обеспечивает глубокую осушку газов до точки росы минус  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  и ниже. Он интенсифицирует полимеризацию непредельных углеводородов, образующихся при крекинге в стадии высокотемпературной десорбции. Однако возможность многократной температурной регенерации путем выжига коксовых отложений обеспечивает долговечную работу адсорбента как осушителя олефинсодержащих потоков. Важной положительной способностью оксида алюминия является его водостойкость. Именно этот показатель часто определяет выбор оксида алюминия в качестве адсорбента для осушки и переработки сред, в которых присутствует капельная влага.

Адсорбционная очистка масел (прежде всего трансформаторных).

Амфотерный характер оксида алюминия делает его эффективным адсорбентом кислот – продуктов окисления масел, накопление которых снижает диэлектрические свойства масел.

Применение в статических адсорбционных системах.

Активный оксид алюминия находит применение как эффективный осушитель при консервации приборов и оборудования, а также для таких систем, как дыхательные клапаны цистерн, трансформаторы и т. д.

Адсорбционная очистка газовых и жидкостных потоков от соединений, содержащих фториды.

Способность оксида алюминия хемосорбировать фториды используется для очистки вод с повышенным содержанием фтора, улавливания паров  $HF$  из газов суперфосфатных и электролизных производств.

## 2.4 Цеолиты

Цеолиты – алюмосиликаты, содержащие в своем составе оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, – отличаются строго регулярной структурой пор, которые в обычных температурных условиях заполнены молекулами воды. Эта вода, названная цеолитной, при нагреве выделяется. Цеолиты «кипят», отсюда и произошло сочетание двух греческих корней «цео» и «лит», т. е. «кипящие камни». Термин «цеолиты» введен в минералогию свыше 200 лет назад шведским ученым Кронштедом. Свойства природных цеолитов изучены в трудах [23, 24].

Общая химическая формула цеолитов  $Me_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$  (где  $Me$  – катион щелочного металла, а  $n$  – его валентность). В природе в качестве катионов обычно в состав цеолитов входят натрий, калий, кальций, реже барий, стронций и магний. Катионы компенсируют избыточный отрицательный заряд анионной части алюмосиликатного скелета цеолита.

Если из цеолита удалить воду, поры могут быть заполнены снова водой или другим веществом, что и предопределяет их использование в процессах осушки, очистки и разделения веществ. Обратимость процессов гидратации и дегидратации цеолитов была установлена в 1840 г. Дамуром. Поглощение вещества происходит в основном в адсорбционных полостях цеолитов. Однако не все вещества могут проникать в эти адсорбционные полости и поглощаться в них. Это объясняется тем, что адсорбционные полости соединяются друг с другом входами – окнами и строго определенного размера. Проникнуть через окно могут только те молекулы, критический диаметр которых меньше диаметра входного окна. Самую простую структуру имеет каркасный силикат – содалит. В земной коре обнаружено пять модификаций этого вещества [25].



Содалит является строительным блоком для разнообразных форм природных и синтетических цеолитов. Плотная упаковка кубооктаэдров (содалитовых единиц) в структуре этого минерала приводит к образованию полостей, которые по форме являются также кубооктаэдрами, следовательно, в каждой полости может объемно поместиться дополнительный «строительный камень». Элементарную ячейку содалита можно представить, если в куб вписать кубооктаэдр. Она состоит, таким образом, из кубооктаэдра и восьми восьмушек соседних кубооктаэдров, т. е. из двух кубооктаэдров. Входными окнами в полости содалита являются шестичленные кислородные кольца с диаметром свободного прохода 0,22 нм. Из-за таких узких входов в полости содалита компоненты промышленных газов не проникают, и применения в технике этот минерал не получил. Лишь вода адсорбируется некоторыми формами содалита, но этот процесс протекает очень медленно: адсорбционное равновесие устанавливается в течение нескольких месяцев.

#### **2.4.1 Цеолиты в природе**

В природе цеолиты распространены достаточно широко. Они образовались в результате изменения вулканических туфов в морских и континентальных бассейнах и таким образом представляют туфогенно-осадочный тип месторождений.

Катионы, входящие в состав цеолитов, под воздействием среды могут замещаться на ионы других металлов. Варьирование условий гидротермального синтеза и протекание реакций катионного обмена в природных условиях предопределило большое разнообразие типов природных цеолитов.

В зависимости от условий образования, цеолиты в природе можно разделить на две группы: эндогенные и экзогенные.

Эндогенные цеолиты обычно рассеяны в породах и не образуют крупных месторождений, пригодных для использования: выделение минерала из сопутствующей породы связано с очень большими затратами труда. Кроме того, обычно в таком месторождении присутствует не один, а несколько типов цеолитов.

Наибольшее промышленное значение имеет клиноптилолит.

Крупные пласты вулканических туфов, в которых содержание высококремнистого цеолита – клиноптилолита доходит до 80-90 %, открыты в Грузии. Мощность туфового горизонта достигает 100-280 м.

Преимущественными катионами, входящими в состав клиноптилолита, являются кальций, натрий и калий; соотношение оксида кремния к оксиду алюминия в адсорбенте около 10.

Термогравиметрические исследования показывают, что максимум удаления воды при нагревании клиноптилолита достигается при 170 °С, предельная влагоемкость составляет 13,2 % (масс).

Нагрев клиноптилолита до температуры выше 450 °С приводит к последовательному уменьшению способности регидратации, что связано с частичным разрушением решетки цеолита.

После нагрева до 750 °С клиноптилолит полностью теряет свои адсорбционные свойства по воде.

#### **2.4.2 Синтетические цеолиты общего назначения**

Первые попытки получить цеолиты синтетическим путем были сделаны более 100 лет назад. В 1962 г. Сент-Клер Девиль в результате нагревания в запаянной стеклянной трубке смеси силиката и алюмината калия при 200 °С получил синтетический калиевый филлипсит. В близких условиях, при нагреве силиката калия и алюмината натрия до 170 °С был получен синтетический шабазит. Проведенные затем многочисленные опыты, преследовавшие целью синтез аналогов природных цеолитов, проводились в условиях высоких температур (250-450 °С) и давлений (300 МПа).

Большая заслуга в синтезе цеолитов принадлежит английскому физико-химику проф. Барреру. Работами Баррера и его сотрудников были намечены пути синтеза в условиях пониженных, температур (100 °С) при нормальном давлении [26].

В отечественной литературе свойства синтетических цеолитов были впервые описаны в [27].

С 1964 г. предприятия отечественной химической промышленности начали выпускать цеолиты общего назначения: КА, NaA, CaA, CaX, NaX, получившие высокую оценку.

Многие синтетические цеолиты имеют строение и геометрическую структуру, аналогичные этим показателям для природных цеолитов. Аналогами фожазита являются синтетические цеолиты типов X и Y.

Структура цеолитов типа A состоит из больших и малых (содалитовых) адсорбционных полостей. Входы и малые адсорбционные полости цеолитов типа A настолько малы, что в них практически не проникают молекулы адсор-

бируемых веществ, кроме воды. Поэтому предельный адсорбционный объем кристаллита типа *A*, вычисленный из изотерм адсорбции паров, только в случае воды ( $0,325 \text{ см}^3/\text{г}$ ) примерно соответствует теоретическому объему пор кристаллов ( $0,334 \text{ см}^3/\text{г}$ ) /28/. Адсорбционный объем, заполняемый азотом, близок к суммарному объему больших полостей цеолитов ( $0,280 \text{ см}^3/\text{г}$ ).

Цеолиты типа *A* относятся к низкокремнистым формам. Низкокремнистые цеолиты *A* разрушаются в кислой среде.

Цеолиты типа *X*. Структура цеолитов такого типа более открыта и доступна для поглощаемых молекул. Элементарная ячейка содержит 192 атома алюминия и кремния, а также 384 атома кислорода; ее объем равен  $7,776 \text{ нм}^3$ . Она вмещает 256 молекул воды. Малые полости цеолитов типа *X* доступны для молекул азота и других газов. Поэтому предельный адсорбционный объем кристаллов типа *X*, вычисленный из адсорбционных измерений, близок к рассчитанному на основе геометрических размеров элементарных ячеек, т. е.  $0,356 \text{ см}^3/\text{г}$  (*NaX*) или  $0,362 \text{ см}^3/\text{г}$  (*CaX*) /29/. Этим объясняется большая адсорбционная способность цеолитов типа *X* по сравнению с цеолитами типа *A*, достигаемая, при относительно высоких степенях заполнения.

Цеолиты типа *Y* [30] также относятся к типу фожазита, и их структура идентична структуре цеолитов типа *X*. Однако, высокая реакционная способность предопределила высокий спрос нефтехимии на этот вид цеолитов.

В лабораторных условиях Ждановым синтезирован цеолит *E*, относящийся к группе шабазита. Цеолит *E* отличается повышенной адсорбционной емкостью при температуре жидкого азота и низких давлениях по компонентам воздуха. Цеолит *CaE* является эффективным адсорбентом для криовакуумной техники.

### 2.4.3 Синтетические кислотостойкие цеолиты

К синтетическим кислотостойким цеолитам относятся морденит (цеолит типа *M*), цеолит типа *Y*, эрионит (цеолит типа *Э*) и др. Ряд кислотостойких цеолитов имеет аналоги в природе.

Морденит. Синтетические мордениты получают из гелей, в которых соотношение компонентов то же, что и в продукте:  $\text{Na}_2\text{O}$ . Синтез в некоторых случаях ведут при высоких температурах (от 210 до 330 °C) и давлениях от 100 до 200 МПа. Морденит, полученный при высокой температуре, по молекулярно-ситовым свойствам аналогичен природному.

Вне зависимости от типа исходной *Na*-формы характерный размер структуры *HM*, определяющий молекулярно-ситовые свойства, составляет 0,66 нм, вследствие чего этот цеолит хорошо поглощает низшие представители гомологических рядов углеводородов (например, изо- и нормальный бутан или гексан, циклогексан, бензол).

С другой стороны, морденит используют и для молекулярно-ситового разделения, например метилразветвленных парафинов (критический диаметр 0,61 нм) и высокомолекулярных ароматических соединений (критический диаметр более 0,8 нм).

Синтетические мордениты кислотостойки и термостойки. Обработка 3 н. раствором *HCl* в течение нескольких часов при 100-200 °С не приводит к изменению их адсорбционных свойств. Они выдерживают пропарку при 650 °С в течение длительного периода времени (например, 10 ч), нагрев на воздухе до 775 °С (*HM*) и 800 °С (*NaM*).

Водородная форма морденита обладает свойствами твердой кислоты и является эффективным катализатором реакций крекинга, изомеризации и алкилирования. С помощью *H*-морденита легко осуществляется дегидратация спиртов.

При длительном воздействии кислой среды на кислотостойкие формы цеолитов происходит постепенное вымывание алюминия. Этот процесс получил название деалюминирования.

В процессе декатионирования и деалюминирования морденита образуются открытые структуры, из которых влага удаляется легче, чем из цеолитов общего назначения. Вследствие этого регенерация *H*-морденита может быть проведена при температуре на 25-30 °С ниже, чем цеолитов типа *A* [31].

Естественно, при деалюминировании изменяется не только состав, но и структура цеолитов. В одной из работ [27] показано, что в результате деалюминирования цеолита *NaY* образуются вторичные поры радиусом от 1,5 до 1,9 нм с удельным объемом 0,13 см<sup>3</sup>/г. Одновременно на 25 % сокращается предельный адсорбционный объем микропор – до 0,2 см<sup>3</sup>/г.

Нагревание цеолитов до температур выше 500 °С приводит к выделению воды, входящей в решетку цеолита, т. е. к его дегидроксилированию. При дегидроксилировании некоторых цеолитов на каждый исходный катион выделяется одна молекула воды. Очевидно, при этом теряются гидроксил, связанный с катионом, и протон при кислороде каркаса.

Эрионит. Другим важным типом кислотостойких цеолитов является эрионит. В классификации эрионит обозначают буквой Э. Его открытие и опи-

сание относится к концу прошлого столетия. Кроме катионов натрия в состав природных эрионитов могут входить катионы калия, кальция и магния.

Эрионит устойчив в щелочных и кислых средах (до pH 2).

Месторождения природного эрионита обнаружены в Сибири и в Грузии. Отмечены случаи образования эрионита в вулканических отложениях и в отложениях соленых щелочных озер (озеро Магади в Кении и озеро Чайна в Калифорнии).

Синтетические эриониты получают из натриево-калиевых гелей, обогащенных кремнеземом, при 100-150 °С. Адсорбционная емкость калий-натриевого эрионита по парам воды при 25 °С составляет около 15 % (масс). Вода полностью удаляется из него при относительно низких температурах (от 150 до 200 °С). Эрионит практически не сорбирует бензол, а поглощение нормальных парафинов происходит с замедленной скоростью. Адсорбционная способность и скорость поглощения нормальных парафинов могут быть повышены в результате замещения катионов калия и натрия на катионы кальция и магния.

Под действием соляной кислоты на кристаллах эрионита сначала протекает процесс декатионирования, сопровождающийся снижением содержания катионов, а затем деалюминирования.

При декатионировании увеличивается предельный адсорбционный объем эрионита, доступный для адсорбирующихся молекул, а следовательно, и адсорбционная способность. Эрионит устойчив в среде слабых кислот и в среде нитрозных газов.

Цеолит типа *L* — кислотостойкий калиевый (*KL*) алюмосиликат [32]. Он кристаллизуется из щелочных алюмосиликатных гидрогелей. Цеолит *KL* выдерживает длительное кипячение в уксусной кислоте и нагревание в разбавленных (от 0,01 до 0,05 н.) растворах соляной кислоты. Его можно применять в средах с pH до 2-3. Кристаллическая решетка цеолита *KL* начинает разрушаться при 700 °С. Влагоемкость цеолита *KL* приблизительно в два раза ниже влагоемкости цеолита *NaX*.

В результате обработки цеолита *KL* разбавленным раствором соляной кислоты получают водородную форму *HKL*. Влагоемкость цеолита *HKL*, в котором половина катионов щелочных металлов заменена на *H*-ионы, на 35 % выше, чем у исходного цеолита *KL*. Водородная форма *HKL* хорошо поглощает вещества с относительно крупными молекулами. Предельный адсорбционный объем цеолита *HKL*, определенный по адсорбции бензола, составляет 0,16 см<sup>3</sup>/г.

Сверхвысококремнеземные цеолиты. В последнее время разработаны пути синтеза новых сверхвысококремнеземных цеолитов. Методика синтеза сверхвысококремнеземных цеолитов близка по условиям синтеза к методике получения высококремнеземных цеолитов, однако в этом случае к исходным компонентам (кремнезолью, алюминату аммония, свободной натриевой щелочи и воде) добавляют вещество щелочной природы-тетралкилаmmo-ниевое (или фосфониевое) основание в виде гидроксида или соли. В соответствии с исходным основанием образуются разные радикалы, которые выполняют функции катионов и вместе с катионом натрия входят в структуру конечного продукта.

Объем пор всех сверхкремнеземных цеолитов невелик: он колеблется от 0,1 до 0,2 см<sup>3</sup>/г.

В сверхвысококремнеземных цеолитах к катионному обмену способны только катионы натрия. Органические радикалы разрушаются при нагреве до 400 °С, в результате чего поверхность цеолита протонируется. Они являются высокоэффективными катализаторами различных превращений углеводородов: гидрокрекинга, изомеризации, алкилирования и т. д.

## **2.5 Смешанные адсорбенты**

Смешанные адсорбенты не являются механической смесью различных пористых тел. Их структура, сформированная в процессе синтеза, составлена из частиц с размерами, характерными для коллоидальных или молекулярных систем. Пористая структура и адсорбционные свойства смешанных адсорбентов значительно отличаются от пористой структуры и свойств исходных адсорбентов [33]. При синтезе смешанных адсорбентов проявляются такие факторы как взаимное влияние компонентов при созревании и старении, а также возможное частичное образование химических соединений.

При добавлении к золю кремневой кислоты небольших количеств золя гидроксида металла удельная поверхность полученных смешанных адсорбентов сначала резко возрастает, при определенном соотношении достигает максимума и при дальнейшем повышении концентрации гидроксида металла снижается.

Определенные практические перспективы имеют синтезированные цеолитоалюмогели и цеолитоалюмосиликагели, являющиеся первоклассными катализаторами во многих реакциях, а также своеобразными адсорбентами. Присутствие порошка цеолита при созревании и формировании пористой структуры аморфного гидрогеля приводит к изменению пористой структуры аморфной

части смешанного адсорбента [15]. Цеолитовый порошок способствует разрыхлению скелета, образованию транспортных пор, что приводит к созданию более крупнопористой системы. С увеличением содержания цеолита в смешанном адсорбенте суммарный объем пор и объем мезопор растет. Одновременно, естественно, увеличивается объем микропор смешанного адсорбента. Это отчетливо иллюстрирует табл. 2.2. Одновременно на границе раздела аморфная фаза – цеолит возникают новые активные центры, имеющие особенно большое значение в катализе; кислотность у смешанных адсорбентов значительно выше кислотности чистых адсорбентов [34].

Таблица 2.2 – Распределение объема пор ( $\text{см}^3/\text{г}$ ), в цеолитоалюмогеле по эквивалентным радиусам

Содержание цеолита, %	Радиус пор, 10 нм			
	от 0,29 до 3,1	от 3,1 до 150	от 150 до 690	более 690
0	0,141	0,324	0,004	0,004
6,9	0,156	0,326	0,001	0,007
16,0	0,195	0,232	0,000	0,002
23,6	0,208	0,233	0,106	0,002
28,7	0,188	0,199	0,110	0,014
49,1	0,257	0,158	0,124	0,253
70,1	0,268	0,086	0,132	0,545

Другим классом смешанных адсорбентов являются цеолитполисилоксаны (метил-, гидрид- и винилполисилоксан). В присутствии гидрофильного порошка цеолитов скелет геля аморфной фазы при синтезе стягивается, сжимается, макропоры уменьшаются в размерах. Степень сжатия скелета аморфной фазы находится в зависимости не только от количества введенного цеолита, но и от природы катиона, входящего в его состав, а также от размера этого катиона: чем больше гидратирован катион и чем меньше его радиус, тем сильнее сжимается гель. Переход крупных пор в результате сжатия решетки в более мелкие в конечном итоге приводит к повышению адсорбционной способности таких адсорбентов по основным компонентам промышленных смесей.

По иному формируется структура углесиликагеля, который был успешно синтезирован в Советском Союзе еще в тридцатых годах [15]. После введения гидрофобного порошка угля в золь кремневой кислоты скелет образовавшегося

геля в стадии последующей сушки меньше стягивается, в результате чего в смешанном адсорбенте образуются более крупные поры. С другой стороны, в крупные поры углеродных частиц внедряются силикатные мицеллы, что приводит к уменьшению размеров пор, увеличению их удельной поверхности, предельного адсорбционного объема, а, следовательно, и адсорбционной способности [35].

## 2.6 Пористые стекла

Это пористые силикатные адсорбенты различной структуры. Их получают в результате воздействия кислот на натриево-боросиликатное стекло, в результате которого борат натрия удаляется и остается кремнеземный скелет [15]. Пористую структуру таких адсорбентов определяют состав и структура исходного стекла, а также условия его варки. Изменение этих параметров позволяет варьировать преимущественный размер пор в очень широком интервале.

Микропористые и бипористые стекла разной структуры оказалось возможным получить изменением в структуре исходного стекла сплошной борокислородной сетки и отдельных включений боратной фазы. При наличии в стекле только борокислородной сетки после ее растворения образуется чисто микропористая структура. Если в стекле имеются отдельные включения боратной фазы, образуются бутылкообразные поры с широкими полостями и очень узкими порами. Наконец, при слиянии этих включений конечный продукт представляет бипористую систему, состоящую из крупных пор и отходящих от них узких микропор.

В том случае, когда в состав боратной фазы входит  $SiO_2$ , после растворения фазы кислотами образуются большие полости – макропоры; содержащийся в боратной фазе диоксид кремния полимеризуется и осаждается в микропорах в виде высокодисперсного гидратированного кремнезема. Образовавшийся бипористый конгломерат, составленный крупными порами основного кремнеземного каркаса и мелкими порами корпускулярной структуры осадка, подвергают обработке щелочами. При этом в первую очередь растворяется высокодисперсный кремнезем и образуются макропористые стекла. Изменяя степень растворения стенок пор, регулируют размер и объем макропор. Радиусы пор макропористых стекол обычно изменяются от 50 до 200 нм, а их объемы от 0,5 до 2,0 см<sup>3</sup>/г. Пористые стекла нашли применение для решения некоторых задач разделения веществ, например, в медицине.



## 2.7 Природные глинистые породы

Среди адсорбентов значительное место занимают глинистые породы, в состав которых обычно входят минералы с регулярной структурой. Глинистые минералы по классификации Тарасевича [15] можно разбить на три основные группы.

а) слоистые минералы с расширяющейся решеткой. Основными представителями этой группы являются монтмориллонит и вермикулит. Они относятся к мелкопористым сорбентам. Их структура имеет, по аналогии с гранулированными цеолитами, первичную и вторичную пористость. Первичная пористость обусловлена кристаллическим строением минералов, вторичные поры образованы зазорами между контактирующими частицами. При адсорбции полярных веществ решетка первичных пор расширяется, и в межпакетное пространство внедряется один или несколько слоев адсорбата. Удельная поверхность первичных пор достигает  $420-470 \text{ м}^2/\text{г}$ . Азот и углеводороды этими порами практически не сорбируются. Преимущественный радиус вторичных пор составляет 5-10 нм, их удельная поверхность не превышает  $60 \text{ м}^2/\text{г}$ .

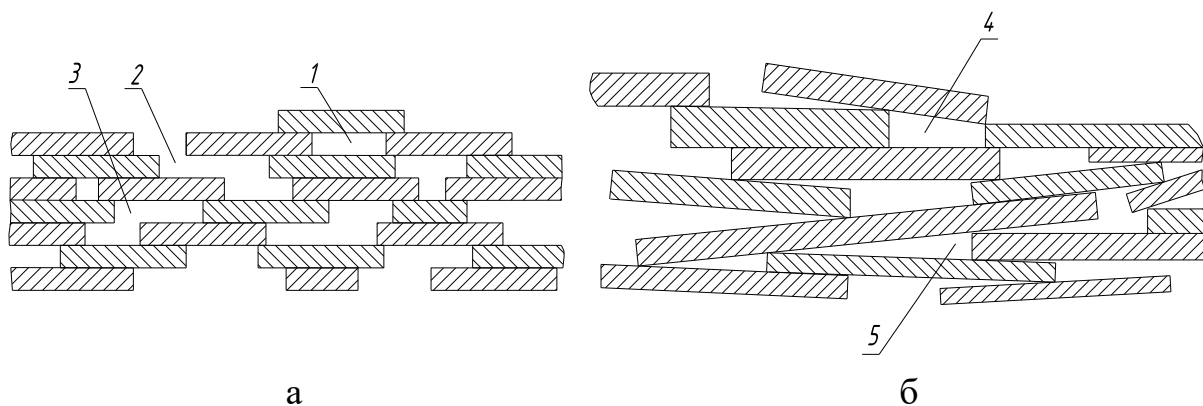
б) слоисто-ленточные минералы. Типичными представителями их являются палыгорскит и сепиолит. Первичные поры слоисто-ленточной группы представлены цеолитными каналами  $0,37 \times 0,64$  и  $0,56 \times 1,1$  нм соответственно. В эти каналы проникают молекулы воды, метанола, аммиака, но не углеводородов. Поверхность вторичных пор этих минералов достаточно хорошо развита, в связи с чем адсорбенты активно поглощают высокомолекулярные вещества, в частности, углеводороды.

в) слоистые минералы с жесткой решеткой. Основными представителями их являются тальк, пиррофиллит, гидрослюда, каолинит. Пористость этих минералов обусловлена зазорами между контактирующими частицами, микропоры отсутствуют, удельная поверхность не превышает  $150 \text{ м}^2/\text{г}$ . Плоские частицы слоистых минералов с жесткой решеткой укладываются преимущественно базисными плоскостями друг к другу, т. е. в основном ориентировано.

На рисунке 2.2 изображена идеализированная схема расположения частиц и образования пор между частицами в таких системах [15].

В обиходе под термином «глина» понимают землистый материал с размером частиц не выше 1 мкм и высоким содержанием глинистых минералов, который способен давать пастообразные массы различной консистенции. В зависимости от преобладающего минерала, конкретную глинистую породу относят к тому или иному типу. Так, монтмориллонит является основным минера-

лом бентонитовых глин и отбеливающих земель (гумбрина, асканита и т. д.). Отдельную группу природных глин составляют кремнеземистые породы – диатомиты, трепел, опоки.



1 – замкнутые поры; 2 – лабиринтообразные поры; 3 – поры, образованные пластинками смежных слоев; 4 – тупоклиновидные поры;  
5 – остроклиновидные поры

Рисунок 2.2 – Пористая структура слоистых минералов с жесткой структурой, состоящих из частиц одинаковой (а) и разной (б) толщины

Глинистые материалы как адсорбенты применяют в основном для очистки различных жидких сред от примесей. Как правило, очистка жидких сред сопровождается удалением окрашенных веществ, в результате чего продукт обесцвечивается. Отсюда произошло название «отбеливающая земля», хотя в некоторых современных процессах применение этих адсорбентов связано с удалением бесцветных веществ.

Часть глинистых природных адсорбентов обладает высокой активностью в естественном виде и их подготовка к использованию в промышленности заключается лишь в термической обработке. К этой группе относятся фуллеровы земли и флоридины США, гумбрины и нальчикины СНГ. Другая часть глинистых пород (бентониты, в нашей стране – асканит, ханларит, гиляби) приобретают высокие адсорбционные свойства после химической активации. Трепела и опоки активации поддаются слабо. Перед применением их лишь прокаливают для удаления адсорбционной влаги.

Природные глинистые адсорбенты являются полиминеральными высокодисперсными системами со сложным химическим составом, колеблющимся в широких пределах.

Однозначной связи между химико-минералогическим составом и адсорбционно-отбеливающими свойствами природных адсорбентов пока не установлено. Адсорбционные и отбеливающие свойства природных адсорбентов и оптимальные условия их термической или химической активации определяются на основе исследования комплекса физико-химических и адсорбционно-структурных свойств. Конечным этапом лабораторных испытаний является установление пригодности адсорбентов для конкретного технологического процесса.

Наиболее распространенным видом активации природных глин является их обработка минеральными кислотами. Чаще всего применяют 20 %-ные серную и соляную кислоты. В результате кислотной обработки полностью или частично удаляются оксиды кальция, магния, железа, алюминия, других металлов. Одновременно с этим при химической обработке повышается кислотность глин, происходит образование дополнительных пор, увеличивается удельная поверхность и объем пор. Удельная поверхность белорусских активированных глин, по данным Комарова, колеблется от 20 до 100 м<sup>2</sup>/г, но может достигать 200 м<sup>2</sup>/г, средний эффективный радиус пор изменяется от 3 до 3,5 нм.

Модифицирование поверхности и структуры глин может быть достигнуто в результате обработки не только кислотами, но и другими реагентами.

По наблюдениям Батталовой отбеливающая способность активированных глин тем выше, чем больше катионообменная емкость исходной глины. Высокая отбеливающая способность активированных монтмориллонитовых глин связана с присутствием в них монтмориллонита, обладающего кислыми свойствами, т. е. содержащего в обменном положении ионы  $H^+$  и  $Al^{3+}$ . Удаление азот и кислородсодержащих соединений происходит вследствие хемосорбции на кислотных центрах поверхности адсорбента.

Замена катионов, входящих в состав монтмориллонита, на катионы больших размеров приводит к «раскрытию» межслоевого пространства, которое становится доступным для молекул углеводородов. Так, внедрение катионов  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Rb^+$  в решетку пыжевского монтмориллонита увеличивает адсорбционную емкость этого минерала по *n*-гексану в полтора раза, а внедрение катионов  $Cs^+$  – в четыре с половиной раза.

Природные адсорбенты применяют главным образом в нефтеперерабатывающей промышленности для очистки и регенерации смазочных, трансформаторных и других специальных масел, для тонкой очистки и повышения качества жидких топлив. Кроме того, их используют для осветления фруктовых соков, вин и пива, рафинирования растительных масел, очистки саломаса, воды. С

каждым годом масштабы и области применения природных, адсорбентов расширяются.

Широкое и неуклонное увеличение масштабов применения природных адсорбентов обусловлено тем, что, обладая развитой удельной поверхностью и хорошими (часто специфическими), отбеливающими свойствами, они в десятки раз дешевле искусственных адсорбентов. В связи с этим упрощается технология их применения: из схемы часто исключают стадию регенерации.

Выявление новых месторождений природных адсорбентов и их всестороннее исследование с целью технологического применения является актуальной проблемой большого народнохозяйственного значения. Этой проблеме уделяется значительное внимание. Наряду с поиском месторождений крупных промышленных масштабов, представляет несомненный интерес разведка эффективных адсорбентов с запасами местного значения, для потребления их в районе добычи, что стимулирует внедрение новых адсорбционных технологических процессов, в том числе для решения вопросов защиты окружающей среды.

В этом отношении показательны результаты, достигнутые казахскими химиками (Батталова, Ликерова). На Алма-Атинском комбинате шампанских, плодово-ягодных и виноградных вин для их обработки успешно использована натриевая форма местного бентонита.

Натриевый бентонит не только осветляет, но и стабилизирует вина, В результате контакта с бентонитом удаляется избыток, как общего, так и белкового азота, ионов тяжелых металлов. Положительным свойством натриевого бентонита является и то, что он ускоряет срок созревания и выдержки вин. Окислительно-восстановительные и другие реакции, которые медленно протекают в винах во время созревания и выдержки, катализируются минералами и катионами, входящими в состав бентонита. Под влиянием каталитических свойств бентонита вина быстро осветляются, стабилизируются и приобретают качества выдержанных вин.

Другим примером использования казахского натриевого бентонита является мойка шкур, испытанная на Алма-Атинском меховом комбинате. Активированные монтмориллонитовые глины Казахстана используются и для решения других задач: доочистки различных масел после их обработки селективными растворителями, отбели хлопкового масла, регенерации отработанного трансформаторного масла. Качество масел, очищенных казахскими глинистыми адсорбентами, по цветности, кислотному числу и другим показателям соответствует требованиям принятых в еще Советском Союзе норм.

## **2.8 Выводы**

В результате проведенного анализа основных видов пористых адсорбентов установлено:

1. В качестве адсорбента для поглощения паров воды наиболее целесообразней применить силикагель по ряду следующих преимуществ:

а) низкая температура, требуемая для регенерации (от 110 до 200 °С) и, как следствие, более низкие энергозатраты;

б) возможность синтеза силикагелей в широком интервале заданных структурных характеристик при использовании достаточно простых технологических приемов;

в) низкая себестоимость при производстве;

г) высокая механическая прочность по отношению к истиранию и раздавливанию.

2. В качестве адсорбента для поглощения паров жидкости И-М более целесообразней применить активный уголь, т. к. активные угли предназначены для улавливания относительно плохо сорбирующихся компонентов (например, этилцеллозольва).

## **3 Исследование процессов адсорбции**

В результате проведенного анализа основных видов пористых адсорбентов установлено, что в разрабатываемом дыхательном клапане-поглотителе в качестве адсорбента для поглощения паров воды наиболее целесообразней применить силикагель, а в качестве адсорбента для поглощения паров жидкости И-М более целесообразней применить активный уголь.

### **3.1 Характеристика и выбор типа силикагеля**

В настоящее время производятся следующие силикагели: кусковые и гранулированные силикагели (ГОСТ 3956-76); силикагель – индикатор (ГОСТ 8984-78); набор силикагелей для исследовательских работ и хроматографии [15].

Силикагели по ГОСТ 3956-76 представляют собой твердые стекловидные прозрачные или матовые зерна насыпной плотностью в пределах от 0,4 до 0,8 г/см<sup>3</sup>.

В зависимости от характера пористой структуры кусковые и гранулированные силикагели делятся на крупно- и мелкопористые.

Первые из них характеризуются средним радиусом пор 5 нм, а вторые – от 1 до 1,5 нм. Промежуточную структуру (в ГОСТ не входит) составляют среднепористые силикагели.

В зависимости от размера зерна мелкопористый вид кускового и крупнопористый вид гранулированного силикагеля подразделяют на 4 марки (от 2,8 до 7,0; от 1,5 до 3,6; от 0,25 до 2,0 и от 0,2 до 0,5 мм), а мелкопористый вид гранулированного силикагеля на две марки (от 2,7 до 7,0 и от 1,0 до 3,6 мм).

Гранулированные мелкопористые силикагели в качестве упрочняющей добавки содержат от 4 до 10 % оксида алюминия [15].

В зависимости от гранулометрического состава, формы частиц и характера пористости силикагели обозначают четырьмя буквами: первая буква характеризует размер гранул, вторая (всегда С) – силикагель, третья – размер пор, последняя – форму частиц (последнюю букву часто опускают, не указывая, таким образом, форму гранул). Так, крупный силикагель мелкопористый гранулированный обозначают КСМГ, мелкий силикагель мелкопористый кусковой – МСМК. Средние фракции силикагелей называют «шихтой» и обозначают: ШСМК, ШСКГ или ШСМГ.

Индикаторный силикагель представляет собой мелкопористый силикагель типа ШСМГ, пропитанный солями кобальта.

В зависимости от влажности среды он изменяет цвет от светло-голубого до розового [15].

Набор шариковых силикагелей разной пористости состоит из восьми марок силикагелей с зернами размером от 1,5 до 5 мм, различающихся величиной среднего радиуса пор в пределах от 1 до 10 нм (таблица 3.1) [15].

Таблица 3.1 – Набор шариковых силикагелей

Тип силикагеля	Марка (номер) силика- геля	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Характеристика пористой структуры		
			суммарный объем пор, см <sup>3</sup> /г	удельная поверх- ность, м <sup>2</sup> /г	средний ра- диус пор, нм

Крупнопористый	1	0,42	1,10	300	8,0 – 10
	2	0,38 – 0,45	1,05 – 1,25	300 – 350	6,0 – 7,5
	2,5	0,44 – 0,49	0,90 – 1,10	350 – 450	4,5 – 5,8
Среднепористый	3	0,50 – 0,55	0,76 – 0,85	500 – 600	2,6 – 3,5
	4	0,56 – 0,65	0,61 – 0,75	550 – 650	1,8 – 2,5
Мелкопористый	5	0,65 – 0,75	0,46 – 0,60	580 – 680	1,5 – 2,0
	6п	0,8	0,25 – 0,45	400 – 550	1,0 – 1,4
	6с	0,8	0,25 – 0,38	600 – 750	0,8 – 1,2

Теплоемкость силикагелей составляет 0,92 кДж/(кг·К), теплопроводность при 30°С – 0,71 кДж/(м·ч·К) [15].

Средняя теплота адсорбции паров воды на силикагелях равна приблизительно 2600 кДж/кг воды [22].

При использовании набора шариковых силикагелей (таблица 3.1) необходимо иметь в виду, что все силикагели, кроме № 6с, в процессе изготовления прокаливали при 550-600 °С, в результате чего их гидрофильность понижена.

Поэтому проводить на них работы по осушке газов и жидкостей нецелесообразно.

Для этих целей должен использоваться силикагель КСМ № 6с, который принимается в исследованиях процесса адсорбции паров воды.

Кроме этого, исследования [15] показали, что процесс адсорбции в динамических условиях наиболее эффективно проходит при использовании мелкопористого силикагеля по сравнению с остальными типами силикагелей, каким и является КСМ.

### 3.2 Характеристика и выбор типа активного угля

По размеру и форме частиц активные угли подразделяют на гранулированные и порошкообразные.

Гранулированные угли изготавливаются обычно в форме цилиндров диаметром 2–5 мм, причем высота цилиндрика всегда больше диаметра. Гранулированные угли применяют главным образом на установках со стационарным слоем адсорбента при очистке и разделении технологических потоков в газовой фазе. Чтобы увеличить интенсивность массообмена, гранулированный уголь

иногда дробят и после отсева получают узкие фракции, например: 0,15–0,25; 0,25–0,55; 0,55–1,65; 1,65–2,35 и 2,35–4,70 мм.

Дробленые угли применяют во всех вариантах адсорбционных процессов: при проведении процесса как в газовой, так и в жидкой фазе, со стационарным, движущимся или псевдоожиженным слоем адсорбента.

Порошкообразные угли состоят из частиц величиной менее 0,15 мм. Их используют исключительно для очистки веществ в жидкой фазе. Некоторые усредненные физические свойства углей приведены в таблице 3.2.

В зависимости от назначения угли подразделяют на газовые, рекуперационные и осветляющие. Каждый тип отличается характерной структурой пор.

Таблица 3.2 – Некоторые усредненные физические свойства углей

Свойства	Значения
Плотность, г/см <sup>3</sup>	
кажущаяся насыпная гранул	0,6—0,9
истинная	1,9—2,2
Теплоемкость сухого угля, кДж/(кг·К)	0,84
Теплопроводность (при 30 °С), Вт/(м·К)	0,17—0,28

Газовые угли предназначены для улавливания относительно плохо сорбирующихся компонентов (например, этилена) или паров, присутствующих в газах в небольших концентрациях. Кроме того, угли этого сорта могли быть применены и для очистки вод от примесей веществ с небольшим размером молекул, в частности для дезодорации питьевой воды, извлечения иода из буровых вод и т. д. Газовые угли должны обладать большим объемом микропор, высокой крутизной изотермы (следовательно, малой величиной структурной константы  $B$ ) и умеренно развитой мезопористостью, обеспечивающей достаточную интенсивность диффузии адсорбата внутрь зерна адсорбента ( $V_{me}$  не ниже 0,05 см<sup>3</sup>/г).

Представителями газовой серии в отечественной промышленности являются угли типа СКТ, полученные, как ясно из маркировки, в ходе сернисто-калиевой активации. Они имеют следующие показатели: насыпная плотность 0,38–0,50 г/см<sup>3</sup>, суммарный объем пор  $V_{\Sigma} = 0,75–1,10$  см<sup>3</sup>/г, объем микропор  $V_{mi} = 0,45–0,60$  см<sup>3</sup>/г, объем мезопор  $V_{me} = 0,10–0,28$  см<sup>3</sup>/г, объем макропор  $V_{ma} = 0,16–0,25$  см<sup>3</sup>/г, удельная поверхность мезопор  $S_{me} = 60–180$  м<sup>2</sup>/г, константа  $B = (0,65–1,00) \cdot 10^{-6}$  град<sup>-2</sup>/36–37/.



Газовый уголь АГ-2 в отличие от угля СКТ имеет две микропористые структуры. Суммарный объем микропор ( $V_{mi} = 0,30 \text{ см}^3/\text{г}$ ) и суммарный объем всех пор ( $V_{\Sigma} = 0,60 \text{ см}^3/\text{г}$ ) у этого угля значительно ниже, мезопористость развита слабо ( $V_{me} = 0,05 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $S_{me} = 33 \text{ м}^2/\text{г}$ ), объем макропор ( $V_{ma} = 0,25 \text{ см}^3/\text{г}$ ) соответствует этому показателю для угля СКТ. Насыпная плотность равна  $0,6 \text{ г}/\text{см}^3$ . Уголь АГ-2 (ГОСТ 23998-80) изготавливают из каменноугольной пыли и смолы грануляцией с последующей парогазовой активацией. Преимущественный размер гранул угля 1,5–2,8 мм. В основном он предназначен для снаряжения индивидуальных средств защиты органов дыхания, а также для изготовления на его основе поглотителей и катализаторов.

Аналогичен по своим свойствам и технологии получения уголь АГ-3, широко используемый для извлечения компонентов из газовых и жидких сред (ГОСТ 20464-75). Его насыпная плотность  $0,40\text{--}0,55 \text{ г}/\text{см}^3$ . Адсорбционные свойства углей АГ-2 и АГ-3 регламентируются по времени задерживающего действия слоя адсорбента высотой 5 см по бензолу, извлекаемому из газового потока в стандартных условиях (ГОСТ 17218-71). Этот показатель для угля АГ-2 должен быть не менее 45–55 мин, для угля АГ-3 – 40 мин.

Уголь КАД-иодный (ТУ 16-1917-74) предназначен для поглощения иода из буровых минерализованных вод и для извлечения различных веществ из растворов. Он может использоваться и для очистки газов. Уголь представляет собой зерна размером от 1 до 5 мм, полученные из каменноугольного полукокса. По микропористой структуре он близок к углям типа АГ ( $V_{mi} = 0,30 \text{ см}^3/\text{г}$ ), но имеет значительно более развитую мезо- ( $V_{me} = 0,15 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $S_{me} = 110 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и макропористость ( $V_{ma} = 0,51 \text{ см}^3/\text{г}$ ). Его суммарный объем пор  $V_{\Sigma} = 1,00 \text{ см}^3/\text{г}$ , а насыпная плотность  $0,38 \text{ г}/\text{см}^3$ .

Рекуперационные угли. Самые мелкие поры газовых углей доступны для паров веществ с молекулярной массой до 150. Поэтому с позиции собственно адсорбции их возможно использовать и для поглощения хорошо адсорбирующихся паров. Но в технологических процессах определяющее значение для выбора типа угля часто приобретает стадия десорбции. Поэтому для улавливания паров органических растворителей из воздуха и для решения ряда аналогичных задач применяют рекуперационные угли типов АР и АРТ. Уголь АР, например, имеет две микропористые структуры и следующие показатели:  $V_{\Sigma} = 0,70 \text{ см}^3/\text{г}$ , объем микропор  $V_{mi} = 0,33 \text{ см}^3/\text{г}$ , объем мезопор  $V_{me} = 0,07 \text{ см}^3/\text{г}$ , объем макропор  $V_{ma} = 0,30 \text{ см}^3/\text{г}$ , удельная поверхность мезопор  $S_{me} = 50 \text{ м}^2/\text{г}$ , константа  $B_1 = 0,74 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-2}$ , константа  $B_2 = 3,42 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-2}$ ,  $W_{01} = 0,19 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $W_{02} = 0,18 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Современные методы промышленной газовой активации углеродных адсорбентов не обеспечивают однородную структуру по толщине гранул: крупные гранулы подвергаются меньшей степени обгара в своей сердцевине. Определенную позитивную роль при получении однородных по структуре фракций углеродных адсорбентов может играть метод фракционирования гранул в потоке воздуха /36/. В таблице 3.3 приведены данные такого фракционирования для угля АР.

Из представленных данных следует, что адсорбционная емкость по бензолу крайних фракций различается в два раза, объем микропор в 1,85 раза, макропор в 2,3 раза.

Осветляющие угли (тип ОС) предназначены для поглощения относительно крупных молекул или микросуспензий из жидких сред. Они отличаются развитой мезопористостью: удельная поверхность мезопор составляет в среднем  $150 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Осветляющие угли получают обработкой древесного угля-сырца водяным паром при температуре выше  $800^\circ\text{C}$ . После активации уголь подвергают измельчению в порошок с размером частиц не менее  $0,1 \text{ мм}$ . Активные угли этого типа применяют для очистки пищевых, фармацевтических и других продуктов, а также различных растворов.

Таблица 3.3 – Фракционирование для угля АР

Фракция	1	2	3	4
Скорость потока, м/с	5,2	5,2	4,8	4,3
Содержание фракции, %	31,0	30,7	21,1	17,2
Насыпная плотность, г/л	528	485	405	300
Суммарная пористость, $\text{см}^3/\text{г}$	0,60	0,78	0,97	1,33
Средний объем гранулы, $\text{мм}^3$	7,0	6,7	5,5	5,0
Активность (равновесная) по бензолу, ммоль/г	2,38	2,96	4,18	4,80
Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$				
$V_{\text{ми}}$	0,211	0,252	0,372	0,393
$V_{\text{ме}}$	0,021	0,024	0,028	0,033
$V_{\text{ма}}$	0,389	0,508	0,572	0,901
Константа уравнения Дубинина – Радускевича				
$W_o$ , $\text{см}^3/\text{г}$	0,19	0,25	0,40	0,43
$B \cdot 10^{-6}$ , $\text{град}^{-2}$	0,88	1,10	1,50	1,70

По ГОСТ 4453-74 в зависимости от назначения активные осветляющие древесные порошкообразные угли изготавливают четырех видов: ОУ-А – сухой щелочной для очистки сиропов в сахарорафинадной промышленности, воды и растворов в производствах органических кислот, масел и жиров; ОУ-Б – влажный кислый для очистки медицинских препаратов, растворов в крахмалопаточных производствах и на гидролизных заводах; ОУ-В – сухой щелочной для очистки и осветления различных растворов в отраслях пищевой промышленности; ОУ-Г – сухой щелочной для очистки от высокомолекулярных, смолистых и окрашивающих примесей в органическом синтезе.

Особое внимание обращают на зольность осветляющих углей и на состав золы. Так, общее содержание соединений железа (в пересчете на Fe) в угле, применяемом для фармацевтических целей, не превышает 0,05 %, а в других случаях 0,2 %; водорастворимые соединения железа в углях ОС полностью отсутствуют. Общая зольность – менее 6–10 %, а доля водорастворимой золы 1–2 %. Адсорбционные свойства углей ОС определяют, приводя в контакт навеску порошка с водными растворами метиленового голубого и мелассы; поглощательная способность в первом случае не ниже 210–225 мг/г, во втором 50–100 %. Массовая доля влаги в товарных углях типа А, В и Г регламентирована, и составляет не выше 10 %.

Часто осветляющие порошкообразные угли получают путем размола не только активных дробленых и гранулированных углей, но также и отходов из них. Активный уголь КАД-молотый (ТУ 6-16-1888-74) широко применяют, в частности, в цветной металлургии при флотации руд полезных ископаемых, а также в других отраслях промышленности для осветления растворов.

Порошкообразные угли не обладают вредными для организма человека свойствами, но, как всякая пыль, могут вызвать легочные заболевания. Предельно допустимая концентрация пыли активного угля в воздухе рабочих помещений 10 мг/м<sup>3</sup>. Пыль активного угля взрывоопасна при ее концентрации в воздухе от 114 до 400 г/м<sup>3</sup>. Температура самовоспламенения осевшей угольной пыли в скоплении около 260 °С. При работе с порошкообразным углем следует пользоваться противопылевым респиратором. Места пересыпания активного угля должны быть оборудованы в соответствии с нормами противопожарной безопасности (наличие вытяжной вентиляции, отсутствие открытых источников огня и т. д.).

Иногда осветляющие угли применяют в гранулированном или дробленом виде. Основной размер гранул угля АГС-4, используемого для обесцвечивания

сахарных сиропов, составляет 2,0–3,5 мм. Молотый древесный уголь МД используют для решения многочисленных задач обесцвечивания и осветления растворов.

Так как газовые угли предназначены для улавливания относительно плохо сорбирующихся компонентов или паров, как с относительно крупными молекулами, так и веществ с небольшим размером молекул, то для поглощения паров жидкости И-М (моноэтиловый эфир этиленгликоля + метанол) применяем для исследований представитель газовой серии в отечественной промышленности – активный газовый уголь типа СКТ, полученный в ходе сернисто-калиевой активации.

### **3.3 Методика и результаты исследования процесса адсорбции паров воды**

Методика исследования процесса адсорбции паров воды силикагелем КСМ № 6с заключается в следующем.

Перед адсорбционным исследованием гранулы силикагеля КСМ № 6с нагревались в течение 2,5 часов с концентрированной соляной кислотой на водяной бане, хорошо промывались водой и сушились в печи "Накал" модель ПЛ-5 при температуре 100 °С.

После этого проводилась сушка адсорбента при температуре 200 °С в течение 2,5 часов.

Сухой силикагель в течение 10-ти часов смешивался с 20 мл 7,5 %-го водного раствора гексагидрата хлорида кобальта.

Далее осуществлялась сушка в течение 1,5 часа при 180 °С.

Полученный и готовый к исследованиям силикагель получил окраску ярко-синего цвета.

При поглощении воды он меняет окраску от синей через фиолетовую до розовой (в зависимости от количества адсорбированной силикагелем воды).

Такое изменение цвета позволяет определить, когда необходима замена адсорбента [36].

Принципиальная схема испытаний адсорбции паров воды силикагелем КСМ № 6с представлена на рисунке 3.1.

Для приближения испытаний к натуральным условиям окружающей среды при эксплуатации резервуарного парка для жидкости И-М склада ГСМ ЗАО «Сибирь Авиа Сервис», был принят следующий диапазон температур – (от 15 до 35) °С, который соответствует теплomu периоду года.

Исследования адсорбционных свойств силикагеля КСМ проводились при температурах 15; 25 и 35 °С по следующей методике.

В колбу 4 наливали воду объемом 1000 см<sup>3</sup>. Колбу с водой погружали в термостат 1 (СЖМЛ–19/2,5–И1) для поддержания температуры воды.

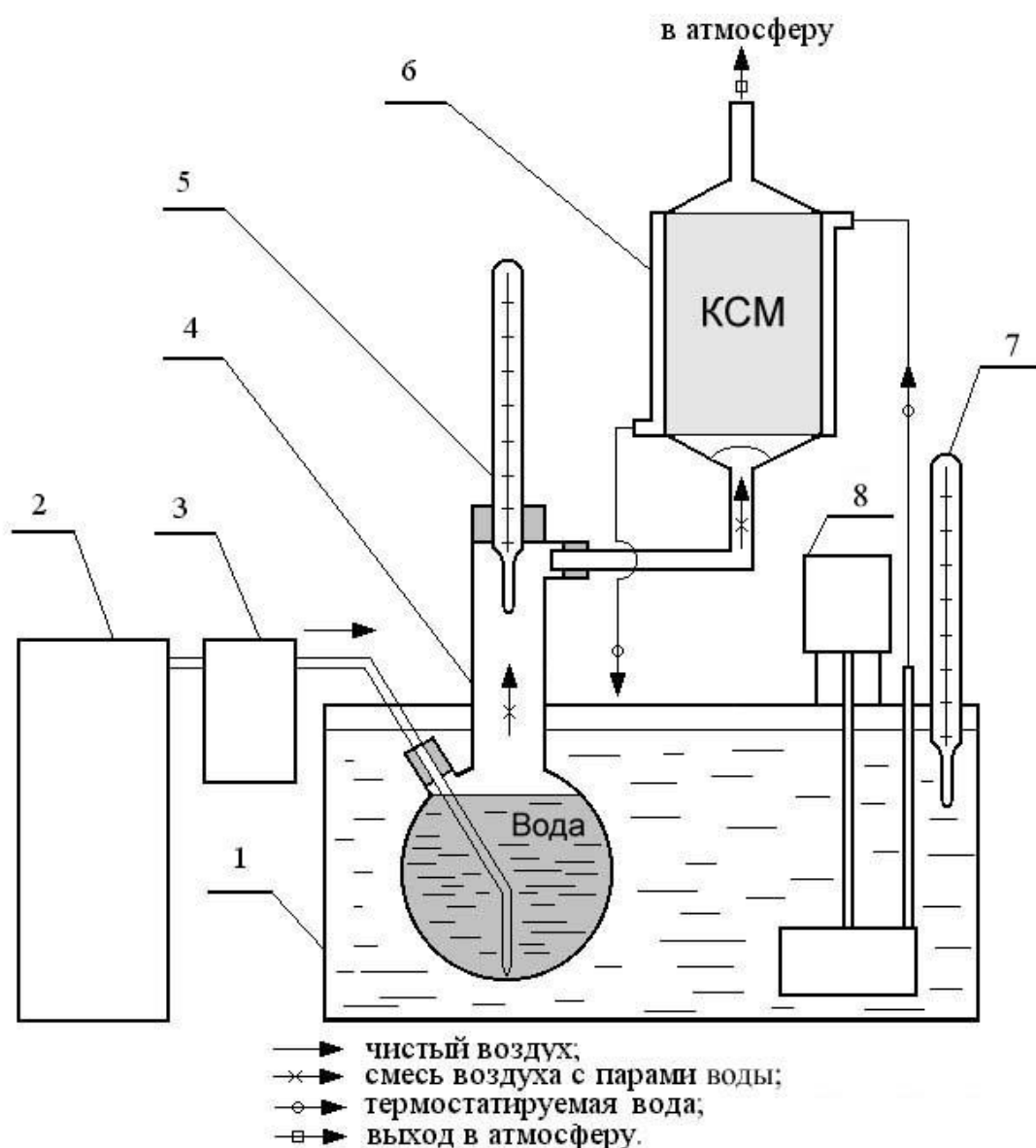
Блоком регулирования термостата задавали температуру, которая соответствовала 15; 25 и 35 °С. При этом температура паров воды в трех последовательных испытаниях составляла соответственно 15; 25 и 35 °С, контроль температуры осуществлялся термометрами 5 и 7 с точностью  $\pm 0,1$  °С.

В сосуд с водой с помощью компрессора 2 через расходомер воздуха 3 подавался воздух с подачей 3 л/мин.

Испарение паров воды проводили до момента изменения окраски силикагеля в розовый, что соответствует полному насыщению адсорбента.

Масса воды до и после исследований определялась на электронных весах MW-1200 с допускаемой погрешностью взвешивания  $\pm 0,1$  г.

Смесь воздуха и паров воды поступали в патрон 6, наполненный силикагелем КСМ. Патрон представляет собой прозрачную цилиндрическую емкость рабочим объемом 125 см<sup>3</sup>.



1 – термостат; 2 – компрессор; 3 – расходомер воздуха; 4 – колба с водой;  
 5, 7 – термометр; 6 – патрон, наполненный силикагелем КСМ; 8 – насос  
 Рисунок 3.1 – Принципиальная схема установки для исследования адсорбции  
 паров воды силикагелем КСМ

В межрубашечное пространство патрона насосом 8 из термостата 1 подавалась термостатируемая вода.

Внутренний диаметр патрона-реактора равен 40 мм, высота слоя адсорбента 100 мм, размер гранул от 2,7 до 7,0 мм. Масса высушенного адсорбента в патроне равна 100 г.

Процесс адсорбции паров воды силикагелем КСМ исследовался динамическим методом с использованием непрерывного анализа концентрации поглощенных паров воды адсорбентом.

Концентрацию паров воды фиксировали по изменению окраски адсорбента при следующих цветах:

- сине-фиолетовый;
- темный сине-фиолетовый;
- розово-фиолетовый;
- красный;
- розовый.

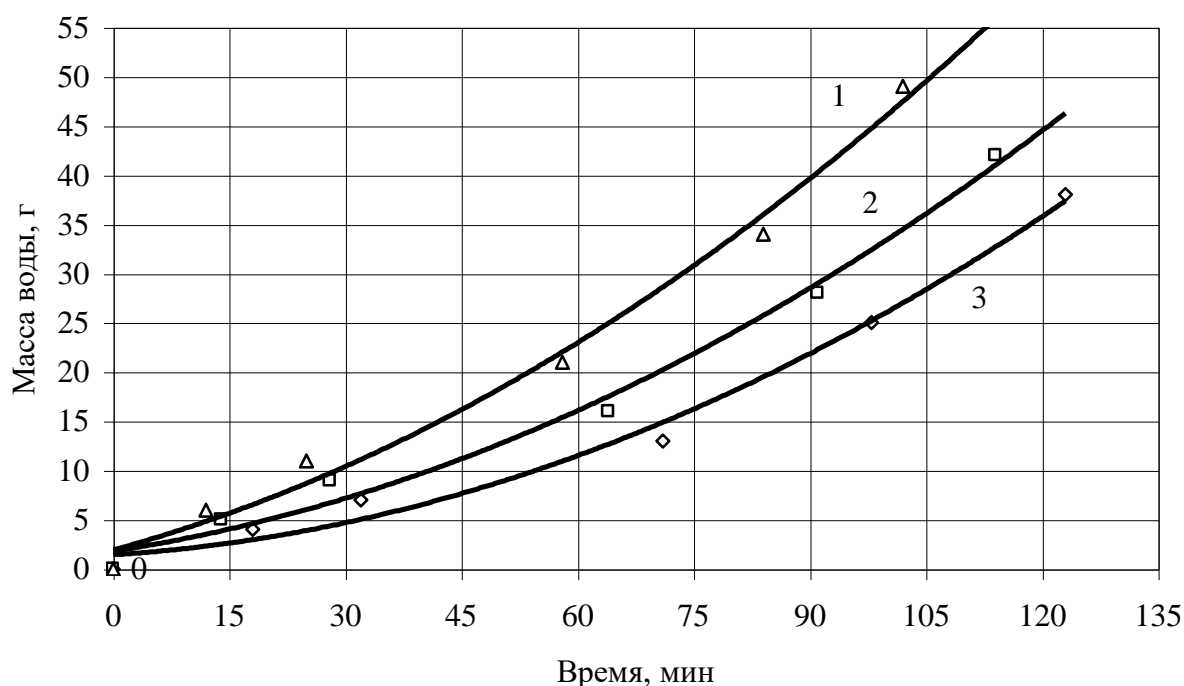
Концентрацию поглощенной воды определяли путём взвешивания колбы с водой 4, при этом фиксировали время испарения.

В ходе исследований получены результаты определения концентрации паров воды по изменению окраски адсорбента при соответствующих цветах: сине-фиолетовый, темный сине-фиолетовый, розово-фиолетовый, красный и розовый, которые представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Результаты взвешивания остатка воды в колбе при различных температурах испытания

Температура испытаний, °C	Масса испарившейся воды, г					
	Окраска адсорбента					
	синий	сине- фиоле- товый	темный сине- фиоле- товый	розово- фиоле- товый	красный	розовый
15	0	4	7	13	25	38
25	0	5	9	16	28	42
35	0	6	11	21	34	49

По результатам анализа испарения воды получены изотермы адсорбции паров воды на силикагеле КСМ № 6с при различной температуре испытания (рисунок 3.2).



1 – 35 °C; 2 – 25 °C; 3 – 15 °C

Рисунок 3.2 – Изотермы адсорбции паров воды на силикагеле КСМ при различной температуре испытания

Из рисунка 3.2 по конечным экспериментальным точкам видно, что время, истекшее от начала экспериментов до насыщения адсорбента (розовая окраска) равнялось: при температуре испытания 15 °C – 122 минуты, при температуре испытания 25 °C – 113 минут, при температуре испытания 35 °C – 101 минута.

После испытаний гранулы адсорбента извлекались из патрона и были взвешены на электронных весах MW-1200.

В таблице 3.5 приведены результаты взвешивания гранул силикагеля КСМ до и после проведения исследований.

Анализируя данные таблиц 3.4 и 3.5 можно сделать заключение, что адсорбционная способность силикагеля КСМ № 6с по парам воды обладает высокой адсорбционной емкостью, которая зависит от температуры испытаний.

Так, при температуре испытаний 15 °C, адсорбционная емкость силикагеля составила максимальное значение – 36,7 г на 100 г адсорбента.

С увеличением температуры испытаний адсорбционная способность силикагеля ухудшается, при температуре 25 °C на 100 г адсорбента адсорбировалось 33,3 г паров воды, а при температуре 35 °C – 28,1 г.



Таблица 3.5 – Адсорбционная способность силикагеля КСМ № 6с по парам воды в зависимости от температуры испытаний

Температура испытаний, °С	Масса гранул адсорбента, г		Адсорбционная емкость КСМ, г/100 г
	до испытания	после испытания	
15	101,7	138,4	36,7
25	101,6	134,9	33,3
35	101,5	129,6	28,1

Таким образом, в результате исследования процесса адсорбции паров воды на мелкопористом силикагеле КСМ № 6с в температурном диапазоне (от 15 до 35) °С установлено, что адсорбционная емкость силикагеля колеблется соответственно от 36,7 до 28,1 г на 100 г поглотителя.

После того, как микропоры адсорбента полностью заполнились парами водой, силикагель можно использовать вновь после его регенерации, путем нагревания.

При нагревании насыщенного водой силикагеля до 200 °С и выдержки в течение 1,5 часов происходит удаление физически адсорбированной воды и восстановление его адсорбционных свойств.

В случае дальнейшего повышения температуры начинается выделение воды за счет ОН-групп поверхности, что приводит к их разрушению и ухудшению адсорбционных свойств силикагеля.

### **3.4 Методика и результаты исследования процесса адсорбции паров ПВКЖ**

Так как, процесс исследования адсорбции паров жидкости И-М (моноэтиловый эфир этиленгликоля + метанол) является достаточно опасным с точки зрения воздействия паров жидкости И-М (нервно-сосудистый яд) на организм человека, а также с точки зрения пожаровзрывоопасности (температура вспышки равна 15 °С) [5], то методика и результаты исследования были позаимствованы из работы М. М. Дубинина [38].

Работа [38] содержит результаты исследований процессов адсорбции веществ со сравнительно большим размером молекул в равновесных и динамических условиях на углеродных адсорбентах с широким изменением параметров микропористой структуры.

Остановимся на объекте исследования, которым служила смесь моноэтилового эфира этиленгликоля с метанолом.

Для изучения адсорбции паров смеси моноэтилового эфира этиленгликоля с метанолом был выбран активный уголь СКТ, являющийся типичным представителем микропористых углеродных адсорбентов.

Активный уголь СКТ имел следующие показатели:

- насыпная плотность  $0,50 \text{ г/см}^3$ ;
- суммарный объем пор  $V_{\Sigma} = 1,10 \text{ см}^3/\text{г}$ ;
- объем микропор  $V_{mi} = 0,60 \text{ см}^3/\text{г}$ ;
- объем мезопор  $V_{me} = 0,28 \text{ см}^3/\text{г}$ ;
- объем макропор  $V_{ma} = 0,25 \text{ см}^3/\text{г}$ ;
- удельная поверхность мезопор  $S_{me} = 180 \text{ м}^2/\text{г}$ ;
- константа  $B = 1,00 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-2}$ .

Для определения изотерм адсорбции использовалась высоковакуумная установка, работающая по принципу сорбционных весов, с применением компрессионного манометра типа Мак-Леода специальной конструкции.

Установка и методика определения изотерм адсорбции малолетучих хорошо адсорбирующихся веществ описана в работе [39].

Динамика адсорбции исследовалась на динамическом приборе методом изучения характера нарастания концентраций паров веществ за слоем адсорбента (путем определения выходных кривых).

Для определения концентрации паров адсорбируемых веществ за слоем адсорбента использовался газоанализатор ДИП-3, разработанный совместно с институтом МХП и Дзержинским филиалом ОКБА.

Применение в ДИП-3 пламенно-ионизационного детектора позволило регистрировать концентрации паров исследуемых веществ за слоем адсорбента в широком интервале: от порядка  $10^{-5} \text{ мг/л}$  до исходной. Методика исследования динамики адсорбции с применением пламенно-ионизационного детектора описана в работе [40].

Анализ опытных данных в свете уравнения адсорбции теории объемного заполнения микропор [41] показал применимость теории для изученных систем и позволил определить константу уравнения адсорбции  $W_o$  по исследованным веществам.

На основании экспериментальных изотерм по величинам адсорбции, отвечающим точке начала гистерезиса, были вычислены объемы микропор, заполняемые адсорбированными веществами. Результаты представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Объемы микропор ( $V_{mi}$ ) и константы уравнения изотермы адсорбции ( $W_o$ ) для изученного адсорбента

Адсорбент	T, °K	$V_{mi}$ , см <sup>3</sup> /г	$W_o$
Активный уголь СКТ	293	0,62	0,65

У активного угля СКТ, характеризующегося сравнительно высоким значением константы  $B$ , входы в микропоры достаточно велики и существенного различия в объеме микропор и величине константы  $W_o$ , определенных при адсорбции исследованного вещества с различными эффективными размером молекул, не было замечено.

С повышением температуры, если размеры входов в микропоры и эффективный диаметр молекул соизмеримы, достигается полное заполнение объема микропор, что свидетельствует об активированном характере адсорбции. Изученные явления требуют учета эффективного размера молекул при выборе рациональных адсорбентов, причем в ряде случаев невозможно проводить расчеты адсорбционных процессов с использованием констант.

При адсорбции веществ с достаточно крупными молекулами на активных углях часть объема микропор недоступна для адсорбированного вещества, т. е. имеет место эффект молекулярно-ситового действия.

Таким образом, при поглощении из потока воздуха веществ, характеризующихся сравнительно большим размером молекул, необходимо учитывать возможность проявления эффекта молекулярно-ситового действия, а также существенного ухудшения кинетики адсорбции. В этих случаях более целесообразным является применение активных углей, характеризующихся относительно большим значением константы  $B$  уравнения адсорбции теории объемного заполнения микропор, каким и является активный уголь СКТ (константа  $B = 1,00 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-2</sup>).

### 3.5 Выводы

1. Для исследований процесса адсорбции в динамических условиях из всех типов силикагелей был выбран мелкопористый силикагель, руководствуясь результатами исследований [15].

2. Для изучения адсорбции паров смеси моноэтилового эфира этиленгликоля с метанолом был выбран активный уголь СКТ, являющийся типичным представителем микропористых углеродных адсорбентов.

3. С целью приближения испытаний к натуральным условиям окружающей среды при эксплуатации резервуарного парка жидкости И-М склада ГСМ ООО «РН-Аэро Красноярск», был принят следующий диапазон температур – (от 15 до 35) °С, который соответствует теплomu периоду года.

4. В результате исследований установлено, что время, истекшее от начала экспериментов до насыщения адсорбента (розовая окраска) равнялось: при температуре испытания 15 °С – 122 минуты, при температуре испытания 25 °С – 113 минут, при температуре испытания 35 °С – 101 минуты.

5. С увеличением температуры испытаний адсорбционная способность силикагеля ухудшается.

6. В результате исследования процесса адсорбции паров воды на мелкопористом силикагеле КСМ № 6с в температурном диапазоне (от 15 до 35) °С установлено, что адсорбционная емкость силикагеля колеблется соответственно от 36,7 до 28,1 г на 100 г поглотителя;

7. Температура, требуемая для регенерации силикагеля находится в пределах (от 110 до 200) °С и выдержки в течение 1,5 часов, в случае повышения температуры выше 200 °С происходит ухудшению адсорбционных свойств адсорбента.

8. Изучена адсорбция паров вещества (моноэтиловый эфир этиленгликоля + метанол) с относительно крупными молекулами в статических и динамических условиях на образце активного угля СКТ.

9. Применение активных углей, характеризующихся относительно большим значением константы  $B$  уравнения адсорбции теории объемного заполнения микропор является целесообразным при поглощении из потока воздуха веществ, характеризующихся сравнительно большим размером молекул, таким активным углем и является СКТ (константа  $B = 1,00 \cdot 10^{-6}$  град<sup>2</sup>).

## **4 Конструкторская разработка дыхательного клапана-поглотителя**

### **4.1 Разработка устройства дыхательного клапана-поглотителя**

В разделе 1 отмечалось, что в результате больших и малых дыханий в резервуар РГС-60 с ПВКЖ проникает воздух, содержащий пары воды, которые в дальнейшем конденсируются и остаются в жидкости И-М, а также из резервуара в атмосферу поступает смесь воздуха с парами ПВКЖ.

Так как основным путем проникновения воздуха в резервуар, содержащего пары воды и паров ПВКЖ в рабочую зону является клапан дыхательный типа КД-2 (рисунок 1.1), поэтому в проекте предлагается разработка дыхательного клапана-поглотителя паров воды и ПВКЖ взамен существующего дыхательного клапана.

Дыхательный клапан-поглотитель (рисунок 4.1) включает в себя следующие основные элементы, изготовленные из сплава Д16Т: труба 1, корпус 2, проставки 3, 9, 16 и 17, крышки 4 и 14, тарелки клапанов 5 и 12, основание 10, а также адсорбенты для паров воды 33 и паров ПВКЖ 35, воздушный фильтр 34. Разработанное устройство устанавливается на штатное место дыхательного клапана типа КД-2 резервуара РГС-60.

Принцип действия устройства для улавливания паров воды и ПВКЖ состоит в следующем.

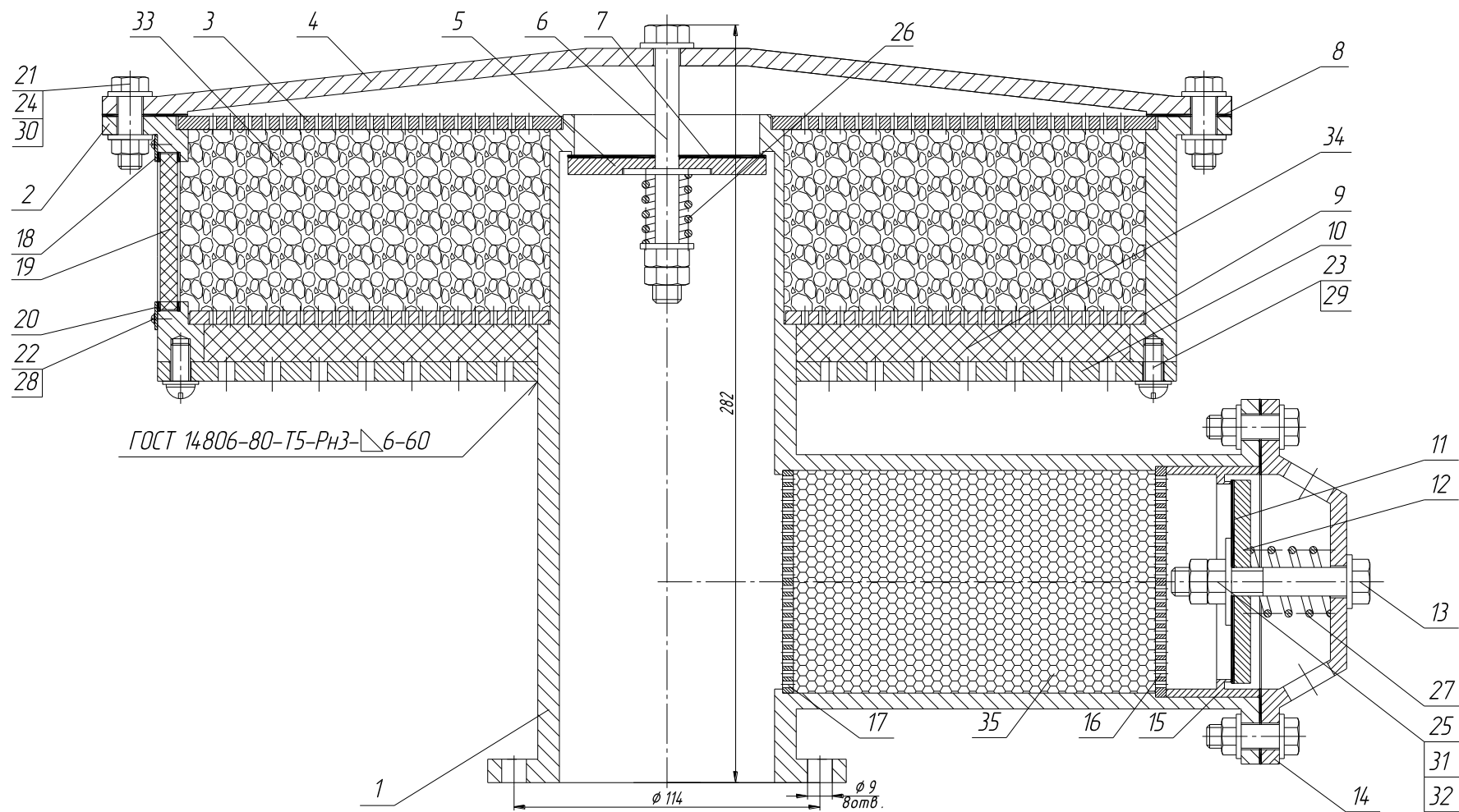
Прежде чем воздух поступит в резервуар, он проходит через воздушный фильтр 34, где происходит улавливание механических частиц (пыли) и влаги.

Далее очищенный от пыли и частично от влаги воздух с парами воды проникает в патрон с адсорбентом, где происходит процесс адсорбции воды на гранулах адсорбента – силикагеля КСМ № 6с.

Очищенный от паров воды воздух через клапан 5 по трубопроводу 1 под действием разряжения поступает в резервуар РГС-60. В это время клапан 12 закрыт.

При повышении уровня в резервуаре происходит "выдох" воздуха из резервуара, в данный момент времени клапан 5 закрывается, а выход воздуха в атмосферу, содержащего пары ПВКЖ происходит через адсорбент 35 (активный уголь типа СКТ) и клапан 12.

Объем, заполняемый силикагелем КСМ представляет собой цилиндрический сосуд объемом  $6,5 \text{ дм}^3$ , который заполняется адсорбентом массой 5,2 кг.



1 — труба; 2 — корпус; 3, 9, 16, 17 — проставка; 4, 14 — крышка; 5, 12 — тарелка; 6, 13 — шток; 7, 8, 11, 20 — прокладка; 10 — основание; 18 — рамка; 19 — смотровой глазок; 21 — болт; 22, 23 — винт; 24, 25 — гайка; 26, 27 — пружина; 28-32 — шайба; 33 — силикагель КСМ; 34 — воздушный фильтр; 35 — активный уголь СКТ

Рисунок 4.1 — Устройство дыхательного клапана-поглотителя

Сухой силикагель в течение 10-ти часов смешивался с 20 мл 7,5 %-го водного раствора гексагидрата хлорида кобальта.

Готовый к эксплуатации силикагель получил окраску ярко-синего цвета.

Смотровой глазок 19 служит для контроля степени насыщения адсорбента водой по изменению окраски.

При поглощении воды он меняет окраску от синей через фиолетовую до розовой (в зависимости от количества адсорбированной силикагелем воды).

Такое изменение цвета позволяет определить, когда необходима замена адсорбента.

После того, как микропоры адсорбента полностью заполнились парами водой, на что указывает розовый цвет гранул силикагеля через смотровой глазок 27, адсорбент можно использовать вновь после его регенерации, путем нагревания.

При нагревании насыщенного водой силикагеля до 200 °С и выдержки в течение 1,5 часов происходит удаление физически адсорбированной воды и восстановление его адсорбционных свойств.

В случае дальнейшего повышения температуры начинается выделение воды за счет ОН-групп поверхности, что приводит к их разрушению и ухудшению адсорбционных свойств силикагеля.

Объем, заполняемый активным углем СКТ представляет собой цилиндрический сосуд объемом 0,7 дм<sup>3</sup>, который заполняется адсорбентом массой 0,35 кг.

Десорбцию угля СКТ обычно проводят острым паром, поступающим из котельной под давлением 1,5 МПа после дросселирования до давления 0,15 МПа, благодаря чему в десорбер он поступает в перегретом состоянии.

Сушка угля осуществляется воздухом, нагретым до 70...130 °С в течение 3 ч. В качестве греющего агента применяется пар давлением 1,5 МПа.

Температура угля в конце стадии сушки составляет от 70 до 120...130 °С.

Охлаждение угля осуществляется атмосферным воздухом, подаваемым в десорбер вентилятором производительностью 17000 м<sup>3</sup>/ч. Температура угля в конце стадии охлаждения равна 55...60 °С.

После регенерации адсорбенты вновь помещаются в дыхательный клапан-поглотитель и начинается новый цикл работы устройства, позволяющего предотвратить обводнение ПВКЖ при эксплуатации резервуаров, снизить пожароопасность, а также исключить вредного воздействия паров ПВКЖ на организм человека в рабочей зоне.

## 4.2 Расчёт основных деталей

При проектировании дыхательного клапана-поглотителя определяем следующие основные параметры:

- параметры пружин клапанов;
- площадь сечения проходных окон и каналов.

Для того чтобы обеспечить открытие клапана при необходимом давлении необходимо определить конструктивные параметры пружин.

Для расчёта пружины сжатия назначаются или вычисляются по условиям работы механизма, следующие параметры /42, 43/:

$P_1$  – сила пружины при предварительной деформации, Н;

$P_2$  – сила пружины при рабочей деформации, Н;

$h$  – рабочий ход, мм;

$D$  – наружный диаметр пружины, мм.

Относительный инерционный зазор пружины сжатия  $\delta$  :

$$\delta = 1 - P_2 / P_3, \quad (4.1)$$

где  $P_3$  – сила пружины при максимальной деформации.

$$P_3 = P_2 / (1 - \delta), \quad 4.2)$$

где  $\delta$  – диаметр проволоки, мм;

$Z_l$  – жесткость одного витка, Н/мм;

$f$  – максимальная деформация одного витка, мм.

Для расчёта пружины 27 (рисунок 4.1) выпускного клапана задаёмся следующими параметрами:

$$P_1 = 20 \text{ Н}; P_2 = 80 \text{ Н}; D = 26 \text{ мм.}$$

По формуле (4.2) рассчитаем силу  $P_3$ :

$$P_3 = 80 / (1 - 0,05) \dots 80 / (1 - 0,25) = 84,2 \dots 106,7 \text{ Н.}$$



По заданным параметрам выбираем пружину I-2 ОСР по ГОСТ 13767-86 [44]:

$$P_3 = 95 \text{ Н}; d = 2 \text{ мм}; D = 26 \text{ мм}; Z = 39,29 \text{ Н/мм}; f = 3,55 \text{ мм}.$$

Рассчитаем жесткость пружины  $z$ :

$$z = (P_2 - P_1) / h, \quad (4.3)$$

$$z = (80 - 20) / 15 = 4 \text{ Н/мм}.$$

Число рабочих витков:

$$n = Z / z, \quad (4.4)$$

$$n = 39,29 / 4 = 9,8.$$

Полное число витков равно:

$$N = n + n_2, \quad (4.5)$$

$$N = 9,8 + 1,5 = 11.$$

Средний диаметр пружины:

$$D_0 = D - d, \quad (4.6)$$

$$D_0 = 26 - 2 = 24 \text{ мм}.$$

Рассчитаем предварительную деформацию пружины:

$$F_1 = P_1 / z, \quad (4.7)$$

$$F_1 = 20 / 4 = 5 \text{ мм}.$$

Рабочая деформация пружины:

$$F_2 = P_2 / z, \quad (4.8)$$

$$F_2 = 80/4 = 20 \text{ мм.}$$

Максимальная деформация:

$$F_3 = P_3 / Z, \quad (4.9)$$

$$F_3 = 95/4 = 24,7 \text{ мм.}$$

Рассчитаем геометрические размеры пружины:

Высота пружины при максимальной деформации  $H_3$

$$H_3 = (N + 1 - n_2) \cdot d, \quad (4.10)$$

$$H_3 = (11 + 1 - 1,5) \cdot 2 = 23 \text{ мм.}$$

Высота пружины в свободном состоянии:

$$\dot{I}_0 = \dot{I}_3 - F_3, \quad (4.10)$$

$$H_0 = 23 + 24,7 = 47,7 \text{ мм.}$$

Высота пружины при предварительной деформации:

$$H_1 = H_0 - F_1, \quad (4.11)$$

$$H_1 = 47,7 - 5 = 42,7 \text{ мм.}$$

Высота пружины при рабочей деформации:

$$H_2 = H_0 - F_2, \quad (4.12)$$

$$H_2 = 47,7 - 20 = 27,7 \text{ мм.}$$

Шаг пружины:

$$T = f + d, \quad (4.13)$$

$$T = 3,55 + 2 = 5,55 \text{ мм.}$$

Аналогично рассчитаем пружину 26 (рисунок 4.1) впускного клапана:

$$P_1 = 20 \text{ Н; } P_2 = 50 \text{ Н; } P_3 = 75 \text{ Н; } d = 1,5 \text{ мм,}$$

$$D = 18 \text{ мм; } Z = 18,78 \text{ Н/мм; } f = 2,52 \text{ мм.}$$

По заданным параметрам выбираем пружину I-2 ОСР по ГОСТ 13767-86 [44]:

Рассчитаем жесткость пружины  $z$ :

$$z = (50-20)/15 = 4,6 \text{ Н/мм.}$$

Число рабочих витков:

$$n = 18,78/4,6 = 4,1.$$

Полное число витков равно:

$$N = 4,1 + 1,5 = 6.$$

Средний диаметр пружины:

$$D_0 = 18 - 1,5 = 16,5 \text{ мм.}$$

Рассчитаем предварительную деформацию пружины:

$$F_1 = 20/4,6 = 4,4 \text{ мм.}$$

Рабочая деформация пружины:

$$F_2 = 50/4,6 = 11 \text{ мм.}$$

Максимальная деформация:

$$F_3 = 75/4,6 = 16,3 \text{ мм.}$$

Рассчитаем геометрические размеры пружины:

Высота пружины при максимальной деформации  $H_3$

$$H_3 = (6 + 1 - 1,5) \cdot 1,5 = 9,1 \text{ мм.}$$

Высота пружины в свободном состоянии:

$$H_0 = 9,1 + 16,3 = 25,4 \text{ мм.}$$

Высота пружины при предварительной деформации:

$$H_1 = 25,4 - 4,4 = 21 \text{ мм.}$$

Высота пружины при рабочей деформации:

$$H_2 = 25,4 - 11 = 14,4 \text{ мм.}$$

Шаг пружины:

$$T = 2,52 + 1,5 = 4,02 \text{ мм.}$$

Требуемую площадь сечений проходных окон и каналов исходя из максимального потока воздуха и скорости потока определяют по формуле:

$$S = Q/V, \quad (4.14)$$

где  $Q$  – максимальный поток воздуха через сечение при большом дыхании,  $\text{м}^3/\text{с}$  ( $0,03 \text{ м}^3/\text{с}$ );

$V$  – скорость потока воздуха,  $\text{м}/\text{с}$ .

$$S = 0,03/6 = 0,005 \text{ м}^2.$$

Определим площадь условного прохода:

$$S = 3,14 \cdot R^2, \quad (4.15)$$

где  $R$  – радиус условно прохода, м.

$$S = 3,14 \cdot 0,04^2 = 0,00502 \text{ м}^2.$$

Величину хода клапанов принимаем конструктивно из условия равенства площади поперечного канала и площади открываемой щели.

### **4.3 Разработка рекомендаций по эксплуатации дыхательного клапана-поглотителя**

На ресурс эксплуатации силикагеля КСМ № 6с дыхательного клапана-поглотителя влияют следующие факторы:

- температура окружающей среды;
- концентрация паров воды в воздухе;
- объем поступившего в резервуар воздуха.

На основании экспериментальных данных и анализа условий окружающей среды эксплуатации резервуарного парка жидкости И-М ООО «РН-Аэро Красноярск», предложены рекомендации по эксплуатации дыхательного клапана-поглотителя, в частности рекомендации по ориентировочному ресурсу работы силикагеля КСМ до замены или регенерации.

Для более точного контроля степени насыщения адсорбента водой служит смотровой глазок 19 (рисунок 4.1) на боковой поверхности корпуса дыхательного клапана-поглотителя.

При поглощении воды силикагель меняет окраску от синей через фиолетовую до розовой (в зависимости от количества адсорбированной силикагелем воды).

Розовая окраска соответствует сроку замены или регенерации адсорбента.

Суть рекомендаций заключается в определении ориентировочного срока эксплуатации адсорбента дыхательного клапана-поглотителя в зависимости температуры окружающей среды и абсолютного влагосодержания воздуха по объему поступившего в резервуар воздуха в результате малых и больших дыханий (таблица 4.1).

После определения ориентировочного ресурса адсорбента через смотровой глазок дыхательного клапана-поглотителя производится контроль окраски

силикагеля и определяется степень влагонасыщенности адсорбента согласно таблицы 4.2.

Таблица 4.2 – Зависимость окраски силикагеля КСМ от степени влагонасыщенности адсорбента водой

	Окраска адсорбента					
	синий	сине-фиолетовый	темный сине-фиолетовый	розово-фиолетовый	красный	розовый
Степень влагонасыщенности силикагеля КСМ, %	0	5	25	50	75	100

На ресурс эксплуатации активного угля СКТ дыхательного клапана-поглотителя влияют следующие факторы:

- температура окружающей среды;
- концентрация паров жидкости И-М в газо-воздушном пространстве резервуара;
- объем поступившего из резервуара смеси воздуха с парами ПВКЖ.

На основании экспериментальных данных и анализа условий окружающей среды эксплуатации резервуарного парка жидкости И-М ООО «РН-Аэро Красноярск», предложены рекомендации по эксплуатации дыхательного клапана-поглотителя, в частности рекомендации по ориентировочному ресурсу работы активного угля СКТ до замены или регенерации.

Суть рекомендаций заключается в определении ориентировочного срока эксплуатации активного угля дыхательного клапана-поглотителя (адсорбционной емкости) в зависимости температуры окружающей среды и концентрации паров жидкости И-М в газо-воздушном пространстве резервуара по объему поступившего из резервуара воздуха в результате малых и больших дыханий (таблица 4.3).

Таблица 4.1 – Рекомендации по определению ресурса эксплуатации силикагеля КСМ клапана-поглотителя

Объём поступившего воздуха в РГС-60, м <sup>3</sup>	Температура окружающей среды, °С														
	-35	-30	-25	-20	-15	-10	-5	0	5	10	15	20	25	30	35
	Абсолютное влагосодержание воздуха, г/м <sup>3</sup>														
	0,15	0,5	1,0	1,6	2,1	2,7	3,6	4,8	6,7	9,4	12,5	19,0	26,0	35,0	44,0
40															
55															
70															
100															
145															
200															
280															
385															
520															
695															
885															
1165															
1865															
3735															
12445															

Таблица 4.3 – Рекомендации по определению ресурса эксплуатации активного угля СКТ клапана-поглотителя

Объём поступившего воздуха из РГС-60, м <sup>3</sup>	Температура окружающей среды, °С														
	-35	-30	-25	-20	-15	-10	-5	0	5	10	15	20	25	30	35
	Концентрация паров жидкости И-М в газо-воздушном пространстве резервуара, г/м <sup>3</sup>														
	0,005	0,009	0,017	0,026	0,054	0,099	0,25	0,51	0,84	1,11	2,6	4,5	7,2	9,9	13,1
15															
20															
30															
45															
80															
180															
240															
400															
800															
2020															
3700															
7700															
11765															
22220															
40000															



#### 4.4 Выводы

1. Разработана конструкция дыхательного клапана-поглотителя.
2. Выполнен расчет пружин клапана избыточного давления и клапана вакуума, а также определена площадь сечений проходных каналов.
3. На основании экспериментальных данных и анализа условий окружающей среды эксплуатации резервуарного парка жидкости И-М ООО «РН-Аэро Красноярск», предложены рекомендации по ориентировочному ресурсу работы силикагеля КСМ до замены или регенерации.
4. Даны рекомендации по определению ресурса адсорбента через смотровой глазок дыхательного клапана-поглотителя в зависимости от окраски силикагеля.
5. На основании экспериментальных данных и анализа условий окружающей среды эксплуатации резервуарного парка жидкости И-М ООО «РН-Аэро Красноярск», предложены рекомендации по ориентировочному ресурсу работы активного угля СКТ до замены или регенерации.

## 5 Безопасность и экологичность проекта

### 5.1 Требования безопасности при работе с жидкостью И-М

Жидкость И-М является токсичным и взрывопожароопасным материалом, что определяется свойствами входящих в ее состав компонентов.

Данные, характеризующие токсичность и взрывопожароопасность компонентов, приведены в таблице 5.1 [5].

Таблица 5.1 – Характеристики токсичности и пожароопасности компонентов и жидкости И-М

Наименование компонентов	Агрегатное состояние	Характеристика токсичности			Пожаро- и взрывоопасные характеристики			
		Класс опасности	ПДК, мг/м <sup>3</sup>	Действие на организм	Температура, °С		Пределы воспламенения	
					вспышки	самовоспламенение	температурные, °С	Концентрации объемные, %
Этилцеллозольв	пар	3	10	Вещество умеренно опасное. Обладает слабым наркотическим действием. Пары раздражают слизистые оболочки. При попадании внутрь может вызвать отравление	40-46	228	39-74	1,8-15,7
Метанол	пар	3	5	Сильнодействующий яд, вызывающий поражение центральной нервной системы и сердечной системы. При попадании внутрь вызывает слепоту и смерть	8	436	7-39	6,7-34,7
Жидкость И-М	жидкость	3	5	Аналогично метанолу	15			

Жидкость И-М – нервно-сосудистый яд, вызывает отравления при попадании внутрь даже незначительных количеств, а также при вдыхании паров и через кожные покровы при контакте с жидкостью.

При производстве, применении и хранении жидкости должны соблюдаться правила пожарной безопасности и охраны труда промышленной санитарии по ГОСТ 12.1.004 [11], ГОСТ 12.3.002 [12] и санитарных правил «Общие санитарные правила по хранению и применению метанола» [13].

При хранении, применении, отборе проб и испытаниях жидкости И-М должны соблюдаться требования, предъявляемые к работе с легковоспламеняющимися и ядовитыми жидкостями [55].

Все работы с жидкостью И-М внутри помещения должны проводиться на максимально герметичном, заземленном технологическом оборудовании, при наличии противопожарных средств, работающей общеобменной приточно-вытяжной и местной вытяжной вентиляции (ГОСТ 12.4.021 [14]), обеспечивающей чистоту воздуха рабочей зоны, в которой концентрация вредных веществ не должна превышать предельно-допустимых значений по ГОСТ 12.1.005 [8].

Контроль за содержанием токсичных веществ в воздухе рабочей зоны должен быть организован с учетом требований ГОСТ 12.1.005.

Работающие с жидкостью И-М должны быть обеспечены средствами индивидуальной защиты по ГОСТ 12.4.011 [45], ГОСТ 12.4.124 [46] и типовым отраслевым нормам (спецодежда, спецобувь, защитные очки, резиновые перчатки, защитные пасты), а также фильтрующими противогазами марки А или шланговыми изолирующими противогазами.

При попадании жидкости на кожные покровы ее необходимо смыть струей воды.

К работе с жидкостью И-М допускаются лица, прошедшие предварительный, при поступлении на работу, и периодический медицинский осмотр в соответствии с приказом Минздрава России [47] и не страдающие дальтонизмом.

В случае возникновения пожара применяются следующие средства тушения: водные эмульсии галлоидированных углеводородов, пена химическая, пена воздушно-механическая обычной и высокой прочности, галлоидированные углеводороды, инертные газы, песок. Могут быть использованы пенные и углекислотные огнетушители.

Определение вредных веществ в воздухе рабочей зоны должно производиться по методическим указаниям утвержденным Минздравом России:

- а) этилцеллозольва – МУ 4604-88 [48];
- б) метанола – МУ 2902-83 [49];
- в) по другим методическим указаниям, утвержденным Минздравом России.

Налив жидкости И-М в бочки, цистерны и другие емкости должен производиться через отверстия для залива или через люк цистерны по шлангу, опущенному на дно центробежным насосом бессальникового типа, сифонами.

В помещении для хранения и эксплуатации оборудования для производства жидкости И-М запрещается обращение с открытым огнем. При вскрытии тары не допускается применение инструментов, дающих искру.

Работы с противоводокристаллизационными жидкостями внутри помещения должны производиться при максимальной герметизации технологического оборудования, при наличии противопожарных средств и приточно-вытяжной вентиляции в целях исключения возможного контакта работников с парами спецжидкостей.

С целью охраны атмосферного воздуха от загрязнения выбросами паров компонентов и самой жидкости И-М, должен быть организован постоянный контроль за соблюдением предельно-допустимых выбросов, утвержденных в установленном порядке в соответствии с ГОСТ 17.2.3.02 [50].

## **5.2 Технологический процесс десорбции адсорбентов**

Для регенерации адсорбентов (силикагель и активный уголь), используемых в дыхательном клапане-поглотителе, в проекте разработана конструкция горизонтального десорбера.

Микропористые адсорбенты, обладающие уникальными адсорбционными свойствами, отличаются трудностью удаления из них адсорбата. Для эффективного проведения десорбции из микропористых адсорбентов необходимы более высокие, чем обычно температуры, что повышает требования к выбору температурного режима.

Ошибки в выборе оптимальных температур десорбции приводят к уменьшению адсорбционной емкости либо за счет неполноты десорбции (если температура десорбции была слишком низка), либо вследствие разрушения структуры адсорбента (если температура десорбции была чрезмерно высока).

В отличие от прямого процесса (адсорбция), в котором определяющим фактором скорости адсорбции являются диффузионные процессы, при обратном процессе (десорбция) решающее значение может иметь скорость отрыва молекул от поверхности адсорбента. Как и в прямом процессе, определенное влияние на скорость десорбции продолжает оказывать диффузионное сопротивление в микропорах (первичная пористость).

В ряде случаев вопрос о внедрении новых адсорбционных процессов в промышленность положительно решают оригинальные методы, разработанные применительно к стадии десорбции. Иногда стадию подготовки адсорбента (в основном, стадию десорбции) называют регенерацией.

Процесс регенерации адсорбентов включает в себя три стадии: десорбция, сушка и охлаждение адсорбента.

Достаточно распространенным в технике методом десорбции является прогрев слоя до заданной температуры внешним теплоносителем с одновременной или с последующей продувкой слоя небольшим количеством газа (или пара). В этом случае стадия десорбции протекает практически в изотермических условиях.

Основным типом адсорбционных процессов остаются процессы периодического действия, в которых адсорбер с неподвижным слоем адсорбента после окончания стадии очистки или разделения, определяемого исчерпыванием емкости адсорбента, переключается на стадию десорбции.

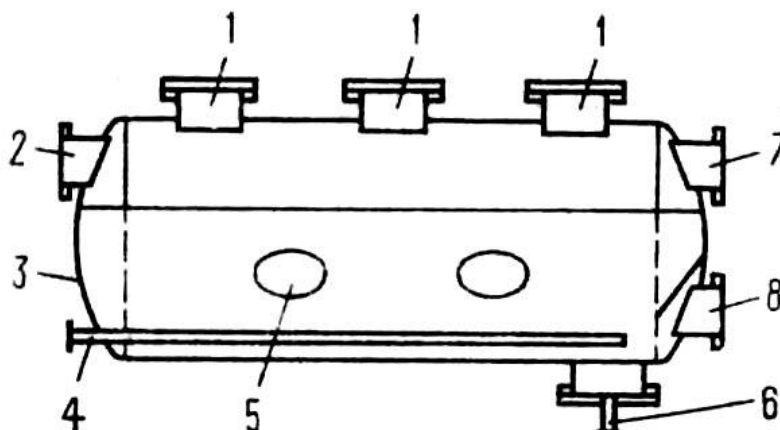
В рабочий цикл периодического процесса обычно включают ряд дополнительных стадий: сушку и охлаждение адсорбента, повышение и сброс давления и т. д. Широкое применение автоматизации на адсорбционных установках позволило исключить ручной труд при управлении процессом.

Общий вид горизонтального десорбера представлен на рисунке 5.1.

Длина горизонтального десорбера составляет 1 м, диаметр 35 см.

Активный уголь находится в десорбере при температуре 210 °С ограниченное время (не более 10 мин), в связи с чем следует выявить температурные условия, при которых происходит быстрое удаление компонентов ПВКЖ, адсорбированных углем, а также определить, как эти условия должны быть изменены при проведении процесса под повышенным давлением.

Для этого была изучена кинетика десорбции ПВКЖ из активного угля [15].



1 – люки для загрузки адсорбента; 2 – штуцер для подачи газа на стадиях сушки и охлаждения; 3 – кожух; 4 – распределитель водяного пара (воздуха) на стадии десорбции; 5 – люк для выгрузки адсорбента; 6 – штуцер для отвода конденсата; 7 – штуцер для отвода паров при десорбции; 8 – штуцер для отвода газа на стадиях сушки и охлаждения

Рисунок 5.1 – Горизонтальный десорбер

Анализ кинетических кривых десорбции компонентов ПВКЖ из слоя активного угля высотой 10 см (рисунок 5.2) позволил определить оптимальные температурные условия, необходимые для быстрой десорбции компонентов ПВКЖ.

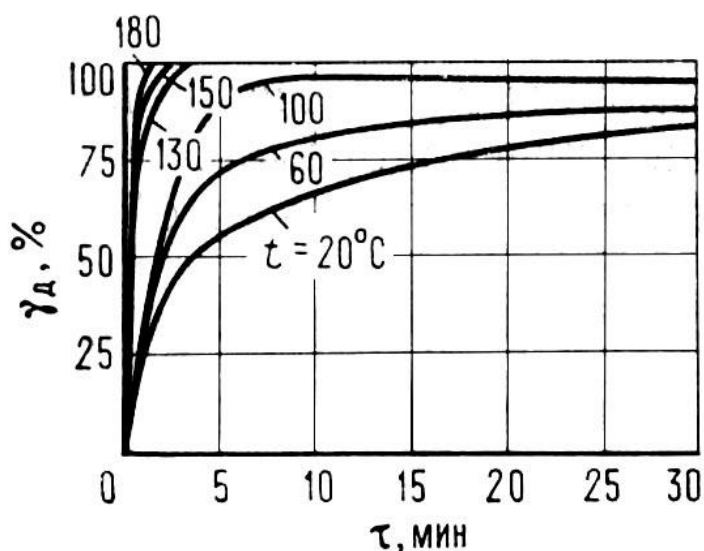


Рисунок 5.2 – Кинетика десорбции компонентов ПВКЖ из активного угля при скорости воздуха 10 м/мин

Например, для полной десорбции необходима температура 130 °C. При этой температуре и скорости воздуха 10 м/мин все компоненты ПВКЖ удаляются через 3 мин, тогда как при понижении температуры до 100 °C даже 30-минутная продувка угля газом не приводит к полной регенерации адсорбента [15].

Насколько велико влияние динамического агента на интенсивность десорбции углеводородов, показал опыт без продувки газа в результате нагрева активного угля до 130 °C и выдерживания при этой температуре в течение 20 мин было удалено лишь 55,0 % компонентов ПВКЖ.

Кинетика десорбции компонентов ПВКЖ из активного угля представлена в виде таблицы 5.2.

Десорбцию обычно проводят острым паром, поступающим из котельной под давлением 1,5 МПа после дросселирования до давления 0,15 МПа, благодаря чему в десорбер он поступает в перегретом состоянии.

Сушка угля осуществляется воздухом, нагретым до 70...130 °С в течение 3 ч. В качестве греющего агента применяется пар давлением 1,5 МПа.

Таблица 5.2 – Десорбция компонентов ПВКЖ из слоя активного угля СКТ при скорости газового потока 10 м/мин

Время, мин	Степень десорбции, %			
	100 °С	150 °С	200 °С	210 °С
3	56,1	82,4	95,2	98,5
6	64,6	91,0	99,0	100,0
12	74,6	94,0	100,0	-
30	85,0	99,0	-	-

Температура угля в конце стадии сушки составляет от 70 до 120...130 °С.

Охлаждение угля осуществляется атмосферным воздухом, подаваемым в десорбер вентилятором производительностью 17000 м<sup>3</sup>/ч. Температура угля в конце стадии охлаждения равна 55...60 °С.

Параметры регенерации силикагеля следующие.

Десорбция силикагеля, насыщенного водой, осуществляется острым паром при 200 °С с выдержкой в течение 1,5 часов, при этом происходит удаление физически адсорбированной воды и восстановление его адсорбционных свойств.

В случае дальнейшего повышения температуры начинается выделение воды за счет ОН-групп поверхности, что приводит к их разрушению и ухудшению адсорбционных свойств силикагеля.

После этого проводится сушка адсорбента при температуре 200 °С в течение 2,5 часов.

Охлаждение силикагеля осуществляется атмосферным воздухом, подаваемым в десорбер вентилятором производительностью 17000 м<sup>3</sup>/ч. Температура силикагеля в конце стадии охлаждения равна 55...60 °С.

После регенерации адсорбенты вновь помещаются в дыхательный клапан-поглотитель и начинается новый цикл работы устройства, позволяющего предотвратить обводнение ПВКЖ при эксплуатации резервуаров, снизить пажароопасность, а также исключить вредного воздействия паров ПВКЖ на организм человека в рабочей зоне.

При соблюдении условий процесса десорбции адсорбентов, количество циклов их регенерации составит от 6 до 8 раз.

Поскольку в состав силикагеля и активного угля входят природные компоненты, то проблем с утилизацией адсорбентов, отработавших свой ресурс после восьмикратной регенерации, не возникнет.

В связи с тем, что материалом деталей дыхательного клапана-поглотителя является коррозионностойкая сталь, то ресурс его эксплуатации составит не менее 30 лет.

### **5.3 Защита от статического электричества**

Технологические операции со спецжидкостями, являющимися хорошими диэлектриками, сопровождаются образованием электрических разрядов.

Большое количество зарядов может создаваться при боковом наливе в резервуары, верхнем наливе в автоцистерны, в газовом пространстве которых могут возникать взрывоопасные концентрации смеси паров спецжидкостей с воздухом.

В практике известны случаи загорания и взрывов при наполнении спецжидкостями резервуаров, автоцистерн и заправщиков спецжидкостей из-за наличия статического электричества и искровых разрядов в паровоздушной полости.

Для устранения опасности от статического электричества приняты следующие методы и средства защиты [51]:

- заземление резервуаров, цистерн, трубопроводов, средств измерения уровня и отбора проб (регламентируемое значение сопротивления заземляющих устройств не более 100 Ом);
- снижение интенсивности генерации зарядов статического электричества путем уменьшения скорости налива в резервуары, автомобильные цистерны и заправщики спецжидкостей;
- ограничение скорости потока в трубопроводах;



- предотвращение разбрызгивания жидкости при наполнении емкости, резервуары должны быть снабжены устройствами, обеспечивающими заполнение под слой находящейся там жидкости.
- нейтрализация зарядов статического электричества в трубопроводах с помощью статических нейтрализаторов;
- автоцистерны, находящиеся под наливом-сливом пожароопасных жидкостей, в течение всего времени заполнения и опорожнения присоединяются к заземляющему устройству;
- все металлические и электропроводные неметаллические части технологического оборудования заземлены независимо от применения других мер защиты от статического электричества.

Заземляющие устройства для защиты от статического электричества объединены с заземляющими устройствами для электрооборудования и молниезащиты. Такие заземляющие устройства выполнены в соответствии с требованиями ПУЭ [52], ГОСТ 12.1.030 [53], СО 153-34.21.122-2003 [54].

#### **5.4 Расчет молниезащиты, требования по её эксплуатации**

В проекте предусмотрена молниезащита резервуаров РГС-60 для спецжидкостей склада ГСМ ООО «РН-Аэро Красноярск» в соответствии с СО 153-34.21.122-2003. Инструкцией по устройству молниезащиты зданий, сооружений и промышленных коммуникаций [54].

Резервуары склада ГСМ относятся к классу – специальный, представляющий опасность для непосредственного окружения.

Для специальных объектов минимально допустимый уровень надежности защиты от прямых ударов молний (ПУМ) устанавливается в пределах 0,9...0,999 в зависимости от степени его общественной значимости и тяжести ожидаемых последствий от ПУМ по согласованию с органами государственного контроля.

Молниеотводы характеризуются надежностью зоны защиты, т. е. пространством не поражаемым прямыми ударами молнии. Если все части сооружения будут находиться в этом пространстве, то, следовательно, само сооружение будет защищено.

Для защиты резервуара емкостью 60 м<sup>3</sup> применен одиночный стержневой молниеотвод, установленный непосредственно на резервуаре.

В данном проекте самое опасное, и уязвимое место резервуара при попадании молнии, это дыхательный клапан-поглотитель.

Защищенность резервуара и дыхательного клапана-поглотителя устанавливается в результате расчетов и графического построения защитной зоны (рисунок 5.1).

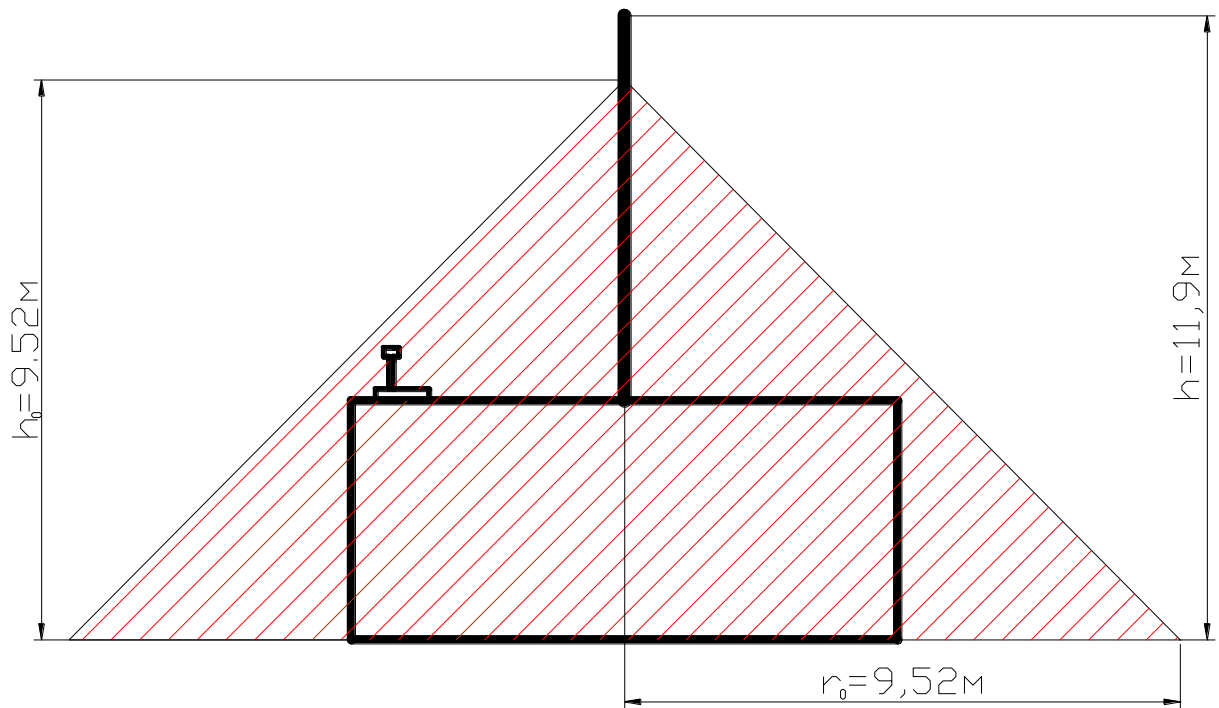


Рисунок 5.1 – Зона надежности защиты  $P_z = 0,99$

Для зоны защиты требуемой надежности радиус горизонтального сечения  $r_x$  на высоте  $h_x$  определяется по формуле:

$$r_x = \frac{r_0 \cdot (h_0 - h_x)}{h_0} \quad (5.1)$$

Принимаем высоту молниеотвода 8 м :

$$h = 8 + \Delta,$$

где  $\Delta$  – высота резервуара.

$$h = 8 + 3,9 = 11,9 \text{ м},$$

Для надежности защиты  $P_z = 0,99$  при высоте молниеотвода 8 м высота конуса  $h_0$  определится из выражения:

$$h_0 = 0,8 \cdot h. \quad (5.2)$$

$$h_0 = 0,8 \cdot 11,9 = 9,52 \text{ м.}$$

Для надежности защиты  $P_3 = 0,99$  при высоте молниеотвода 8 м радиус конуса  $r_0$  определится из выражения:

$$r_0 = 0,8 \cdot h. \quad (5.3)$$

$$r_0 = 0,8 \cdot 11,9 = 9,52 \text{ м.}$$

Соединения молниеприемников и токоотводов сварное, в исключительных случаях (при невозможности сварки) допускается соединение на болтах.

Наземная часть токоотводов, кроме контактных поверхностей, должна быть окрашена в черный цвет.

Все заземлители между собой, и токоотводами соединяются посредством сварки. Длина сварного шва должна быть не менее двойной ширины свариваемых полос и не менее шести диаметров свариваемых круглых проводников. Места разъемных заземлителей должны быть оцинкованы.

Защита от электромагнитной индукции для резервуаров выполнена через каждые 25 м в виде металлических перемычек между подведенным к резервуару трубопроводами, кабелями в металлическом корпусе и другими протяженными металлическими конструкциями, расположенными друг от друга на расстоянии 10 см и менее.

Наземные трубопроводы должны быть выполнены в единой непрерывной электрической цепи, которые необходимо соединить с заземляющим устройством.

Защита от заноса высокого потенциала по подземным коммуникациям (питающие кабели, трубопроводы) осуществляется присоединением их на вводе в здание или сооружение к заземлителю от прямых ударов молнии.

Для защиты от заноса высоких потенциалов через подземные коммуникации, необходимо при вводе последних в резервуар присоединять их к любому из заземлителей.

Для защиты от проникновения в резервуары высоких потенциалов через внешние трубопроводы, проложенные на опорах, необходимо:

- на вводе в резервуар трубопроводы присоединять к заземлителю с импульсным сопротивлением растекания тока не более 10 Ом;
- на ближайшей к резервуару опоре трубопроводы присоединять к заземлителю с импульсным сопротивлением не более 10 Ом.

В разделе 4 Инструкции СО 153-34.21.122-2003 [54] изложены основные принципы защиты от вторичных воздействий молнии электрических и электронных систем с учетом рекомендаций МЭК (стандарт 61312). Эти системы используются во многих отраслях производства, применяющих достаточно сложное и дорогостоящее оборудование.

В нашем случае, мероприятия по защите от вторичных проявлений молний практически совпадают с мероприятиями по защите от зарядов статического электричества.

Если объект защищают от статического электричества, сопротивление растеканию тока заземления не более 100 Ом. Все металлические и электропроводящие неметаллические части оборудования резервуаров заземлены независимо от того, применяются ли другие меры защиты от статического электричества. Лакокрасочное покрытие, нанесенное на заземленное металлическое оборудование, внутренние и наружные стены резервуаров, считаются электростатическим заземлением, если сопротивление наружной поверхности покрытия относительно заземленного оборудования не превышает 100 Ом. Спецжидкость должна закачиваться в резервуар без разбрызгивания, распыления или бурного перемешивания. Налив свободно падающей струей не допускается.

Во время грозы приближаться к молниеводу ближе чем на 4 метра запрещается, о чем должны быть вывешены предупредительные надписи около резервуара. При эксплуатации устройств молниезащиты осуществляется систематическое наблюдение за их состоянием, в график планово-предупредительного ремонта должны входить: текущее обслуживание (ревизия), текущие и капитальные ремонты этих устройств.

После каждой грозы или сильного ветра устройства молниезащиты осматриваются, и повреждения немедленно устраняются.

При техническом обслуживании необходимо обращать внимание на состояние токоведущих элементов, и при уменьшении их сечения (вследствие коррозии, надломов, оплавлений) больше чем на 30 % их следует полностью заменить, или заменить отдельно дефектные места.

В целях надежной защиты резервуаров от прямых ударов молнии и разрядов статического электричества должен осуществляться надзор за исправностью молниеводов и заземляющих устройств с проверкой на омическое со-

противление один раз в год – летом при сухой почве. Если сопротивление растекания токов заземления превышает нормативное значение на 20 %, то необходимо установить дополнительные электроды или исправить заземляющие устройства.

Текущие ремонты молниезащитных устройств могут быть выполнены во время грозового периода, капитальные ремонты – только в негрозовой период года.

В результате ревизии устройств молниезащиты, должен быть составлен акт осмотра и проверки с указанием обнаруженных дефектов.

Ответственность за исправность и систематическую проверку заземлителей, возлагается на главного инженера склада ГСМ.

## **6 Экономическая часть**

### **6.1 Определение затрат на техническую подготовку**

Техническая подготовка включает в себя следующие виды работ:

а) разработка технического задания:

- 1) установление основного назначения проектирования изделия и области его применения;
- 2) определение технических характеристик и основных требований;
- 3) установление необходимых стадий разработки конструкторской документации и этапов работ.

б) патентно-информационное обеспечение проекта:

- 1) поиск и изучение патентов и авторских свидетельств на изобретения в заданной области;
- 2) поиск и изучение других источников информации в заданной области.

в) технические расчеты:

- 1) проведение ориентировочного расчета на основании технического задания;
- 2) согласование результатов ориентировочного расчета с первоначальным решением конструкции.
- 3) проведение окончательного расчета.

г) разработка рабочей конструкторской документации:

- 1) подготовка рабочего места;
- 2) проработка документов технического проекта;
- 3) подбор необходимых стандартов, справочной литературы;
- 4) вычерчивание конструкции и проведение необходимых расчетов;
- 5) согласование проекта;
- 6) внесение изменений в документацию после проверки.

Трудоемкость на конструирование складывается из затрат времени по видам работ конструктора. Нормативы трудоемкости (в чел/часах) конструкторских работ приняты на основании типовых норм времени [56].

В зависимости от группы сложности, класса новизны и показателей технического уровня проекта определяются нормы времени.

Работы, перечисленные в таблице 6.1, выполняет конструктор двенадцатого разряда.

Таблица 6.1 – Нормы времени по видам работ

Вид работ	Единица объема работ, формат	Количе- ство, лист	Норма вре- мени на единицу объема, час	Норма времени на весь объем работ, час
Разработка технического задания	A4	20	3	60
Патентно-информационное обеспечение проекта	A4	6	4,8	28,8
Технические расчеты	A4	60	1,4	84
Разработка рабочей конструкторской документации (сборочные чертежи)	A1	8	23,8	190,4
ИТОГО				363

Тарифный коэффициент двенадцатого разряда равен 7,6. Тогда тарифная составляющая основной среднемесячной зарплаты равна:

$$Z_{oc} = MPOT \cdot 7,6, \quad (6.1)$$

где  $MPOT$  – минимальный размер оплаты труда, руб.,  $MPOT = 6204$  руб.

$$Z_{oc} = 6204 \cdot 7,6 = 47150 \text{ руб.}$$

Часовая заработная плата (тарифная ставка) равна:

$$S_m = Z_{oc} / (K \cdot t), \quad (6.2)$$

где  $K$  – среднее количество дней в месяце,  $K = 22$ ;  
 $t$  – продолжительность рабочего дня,  $t = 8$  ч.

$$S_m = 47150 / (22 \cdot 8) = 268 \text{ руб/ч.}$$

Фонд оплаты труда ( $\Phi OT$ ) на конструкторскую подготовку:

$$\Phi OT = (Z_{oc} + Z_{don}) \cdot (1 + K_1 + K_2 + K_3 + K_4), \quad (6.3)$$

где  $Z_{oc}$  – основная заработная плата;

$K_1$  – коэффициент районный,  $K_1 = 0,2$ ;

$K_2$  – коэффициент премий,  $K_2 = 0,6$ ;

$K_3$  – коэффициент за непрерывный стаж работы,  $K_3 = 0,3$ ;

$K_4$  – надбавка заработной платы в районах крайнего севера и приравненных к ним местностям с неблагоприятными климатическими условиями,  $K_4 = 0,2$ ;

$Z_{don}$  – дополнительная заработная плата, принимаем 10 % от основной заработной платы.

Основная заработная плата:

$$Z_{oc} = T \cdot S_m, \quad (6.4)$$

где  $T$  – трудоемкость работ по таблице 6.1,  $T = 363$  ч;

$S_m$  – тарифная ставка по формуле 6.2,  $S_m = 268$  руб/ч.

Таким образом, фонд оплаты труда составит:

$$\begin{aligned} \Phi OT &= [(363 \cdot 268) + (363 \cdot 268 \cdot 0,1)] \cdot (1 + 0,2 + 0,6 + 0,3 + 0,2) = \\ &= 246128,5 \text{ руб.} \end{aligned}$$

Отчисления на социальное страхование от несчастных случаев и профессиональных заболеваний составят 1,0 % от  $\Phi OT$  (на основании Федерального закона № 167 – ФЗ от 8.12.2003 для 13 класса риска предприятия):

$$Z_{отч} = \Phi OT \cdot 0,010, \quad (6.5)$$

$$Z_{отч} = 246128,5 \cdot 0,010 = 2461 \text{ руб.}$$

Единый налог на социальные нужды:



$$H_{соц} = \Phi OT \cdot 26 / 100, \quad (6.6)$$

где 26 – процентная ставка единого социального налога.

$$H_{соц} = 246128,5 \cdot 26 / 100 = 63993 \text{ руб.}$$

Примем накладные расходы в размере 70 % от фонда оплаты труда, тогда полные расходы на конструкторскую подготовку составят:

$$З_{кон} = \Phi OT \cdot 1,7 + H_{соц} + З_{отч}, \quad (6.7)$$

$$З_{кон} = 246128,5 \cdot 1,7 + 63993 + 2461 = 484872 \text{ руб.}$$

## 6.2 Затраты на материалы и комплектующие

Для этого нужно рассчитать затраты на материалы и комплектующие, необходимые для изготовления дыхательного клапана-поглотителя.

На основании конструкторской разработки и сборочного чертежа дыхательного клапана-поглотителя известны материалы и комплектующие, а также их количество, необходимые для его изготовления. Цены на перечисленное оборудование представлены в таблице 6.2.

Материал, из которого изготавливается корпус, крышка, проставка, тарелка клапана и его основание – сплав Д16Т. Смотровое окно выполнено из органического стекла. Крышка смотрового окна клапана изготавливается из сплав Д16Т.

## 6.3 Затраты на изготовление дыхательного клапана-поглотителя

На основании конструкторской документации известно количество деталей подвергающихся подготовительной, токарной, фрезерной, сверлильной, слесарной и другим видам работ. Также известно количество свариваемых и склеиваемых деталей. Технология изготовления дыхательного клапана-поглотителя включает следующие операции:

- разметка и раскройка металла газовой резкой;
- подготовка поверхностей и стыков сварочных соединений;
- токарные операции;
- фрезерные операции;

Таблица 6.2 – Затраты на материалы

Наименование	Цена за 1 т, (шт.) руб	Количе- ство, т (ед.)	Вспом. материа- лы (15 % от сто- имости основ- ных)	Общие расходы, руб
Лист	9750	0,135	197,4	1513,65
Труба Ø 80	24750	0,023	85,4	654,65
Болт М 10	9	4	5,4	41,4
Гайка М 10	8	4	4,8	36,8
Шайба 10	3	4	1,8	13,8
Винт М 8	5	2	1,5	11,5
Шток Ø 12	13	2	3,9	29,9
Пружина 66×5	89	2	26,7	204,7
Силикагель КСМ	101090	0,0812	1231,3	9439,8
Активный уголь	378	1	56,7	434,7
Прокладка Ø 80	24	3	10,8	82,8
Органическое стекло	487,56	0,2	14,62	112,132
ИТОГО				12575,8

- сверлильные операции;
- слесарные операции;
- сборочные операции;
- электродуговая ручная сварка;
- контроль сварочных швов.

Группа экспертов – специалистов сделала заключение по трудоемкости работ по каждому из видов технологических операций, причем класс по конфигурации всех рассматриваемых деталей и объемы сварочных швов и склеиваемых деталей усреднены, так как соотношение средних и простых деталей в конструкции примерно одинаково (таблица 6.3).

Определим фонд оплаты труда производственных рабочих.

Все вышеперечисленные операции выполняются слесарем четвертого разряда с тарифной ставкой 210,6 руб/час.

Тогда основная заработная плата:

$$Z_{oc} = T \cdot S_m, \quad (6.8)$$

Таблица 6.3 – Экспертная оценка трудоемкости технических операций

Техническая операция	Количество деталей, объем работы в единицах измерения	Экспертная оценка						Среднее значение общей трудоемкости, ч.
		Инженер-технолог		Инженер- конструктор		Мастер производствен-ного участка		
		Трудое-мкость на 1 де-таль, ч.	Общая трудое-мкость, ч	Трудое-мкость на 1 де-таль, ч.	Общая трудое-мкость, ч	Трудое-мкость на 1 деталь, ч.	Общая трудое мкост ь, ч	
Дыхательный клапан-поглотитель								
1 – разметка и раскройка металла газовой резкой	172	0,15	25	0,1	17	0,1	17	20
2 – подготов-ка поверхно-стей и стыков сварки	186	0,06	11,2	0,06	11,2	0,07	13	11,8
3 – токарные операции	172	0,45	77,4	0,5	86	0,55	94,6	86
4 – фрезер-ные операции	157	0,45	70	0,5	78,5	0,55	86,35	78,5
5 – сверлиль-ные операции	157	0,1	15,7	0,1	15,7	0,1	15,7	15,7
6 – слесарные операции	72	0,2	14	0,25	18	0,25	18	16
7 – сбороч-ные операции	—	—	3,0	—	3,5	—	3,3	3,3
8 – электро-дуговая руч-ная сварка	86	0,15	13	0,2	17	0,2	17	15
9 – контроль сварочных швов	28	0,25	7,2	0,25	7,2	0,3	8,6	7,7
ИТОГО								254

где  $T$  – трудоемкость работ, ч,  $T = 254$ .

$S_m$  – тарифная ставка производственного рабочего,  $S_m = 210,6$  руб./ч.

$$Z_{oc} = 254 \cdot 210,6 = 53492,4 \text{ руб.}$$

Фонд оплаты труда производственных рабочих:

$$\Phi OT = (Z_{oc} + Z_{don}) \cdot (1 + K_1 + K_2 + K_3 + K_4 + K_5), \quad (6.9)$$

где  $Z_{oc}$  – основная заработная плата;

$Z_{don}$  – дополнительная заработная плата, принимаем 10 % от основной заработной платы.

$K_1$  – коэффициент районный,  $K_1 = 0,2$ ;

$K_2$  – коэффициент премий,  $K_2 = 0,6$ ;

$K_3$  – коэффициент за непрерывный стаж работы,  $K_3 = 0,3$ ;

$K_4$  – коэффициент доплат за ненормированный рабочий день,  $K_4 = 0,3$ ;

$K_5$  – надбавка заработной платы в районах крайнего севера и приравненных к ним местностям с неблагоприятными климатическими условиями,  $K_5 = 0,2$ .

$$\Phi OT = (53492,4 + 5349,2) \cdot (1 + 0,2 + 0,6 + 0,3 + 0,3 + 0,2) = 152988,2 \text{ руб.}$$

#### 6.4 Отчисления на социальные нужды

Единый налог на социальные нужды по формуле 6.6:

$$H_{соц} = 152988,2 \cdot 26 / 100 = 39776,9 \text{ руб.}$$

Отчисления на социальное страхование от несчастных случаев и профессиональных заболеваний по формуле 6.5:

$$З_{отч} = 152988,2 \cdot 0,010 = 1529,8 \text{ руб.}$$

Всего отчисления на социальные нужды составят:

$$З_{соц} = H_{соц} + З_{отч}, \quad (6.10)$$

$$З_{соц} = 39776,9 + 1529,8 = 41306,7 \text{ руб.}$$

#### 6.5 Общепроизводственные и общехозяйственные расходы

Примем размер общепроизводственных и общехозяйственных расходов (в том числе затраты на Ростехнадзор) в размере 70 % от  $\Phi OT$  производственных рабочих:

$$Z_n = \Phi OT \cdot 0,7, \quad (6.11)$$

$$Z_n = 152988,2 \cdot 0,7 = 107091,7 \text{ руб.}$$

## 6.6 Затраты на монтаж и установку

Примем размер монтажных и установочных расходов дыхательного клапана-поглотителя на РВГ-60 - 15 % от общих материальных затрат, который составит 1886,37 руб.

## 6.7 Сумма капиталовложений

Определенные выше статьи затрат сведены в таблице 6.4, сумма капиталовложений составляет 800720,77 руб.

Прочие затраты примем в размере 3 % от общих затрат, что составляет 24021,6 руб.

Таблица 6.4 – Сумма капиталовложений

Статья затрат	Затраты, руб
Конструкторская подготовка	484872
Материалы и комплектующие изделия	12575,8
Фонд оплаты труда производственных рабочих	152988,2
Отчисления на социальные нужды и соцстрах	41306,7
Накладные расходы	107091,7
Монтаж и установка	1886,37
Прочие	24021,6
Сумма капиталовложений	824742,4

Таким образом, сумма капитальных вложений на реализацию мероприятий по выпускной квалификационной работе составит 824742,4 рублей.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе выполнения бакалаврской работы получены следующие результаты:

1. Выполнено технико-экономическое обоснование проекта, на основании которого определены цель и задачи работы.
2. По литературным источникам выполнен анализ основных видов пористых адсорбентов, в результате которого установлено, что в качестве адсорбента для поглощения паров воды наиболее целесообразней применить силикагель, а в качестве адсорбента для поглощения паров жидкости И-М – активный уголь.
3. Разработана методика исследования адсорбции паров воды силикагелем КСМ № 6с.
4. Проведены исследования процесса адсорбции паров воды силикагелем КСМ № 6с.
5. Изучена адсорбция паров вещества (моноэтиловый эфир этиленгликоля + метанол) в статических и динамических условиях на образце активного угля СКТ.
6. Разработана конструкция дыхательного клапана-поглотителя.
7. Произведён расчет основных деталей, входящих в конструкцию.
8. Разработаны рекомендации по эксплуатации дыхательного клапана-поглотителя.
9. Разработаны требования безопасности при работе с жидкостью И-М, технологический процесс десорбции адсорбентов, мероприятия по защите от статического электричества и выполнен расчет молниезащиты резервуара РГС-60.
10. Выполнены экономические расчеты.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Руководство по приему, хранению, подготовке к выдаче на заправку и контролю качества авиационных горюче-смазочных материалов и специальных жидкостей в предприятиях воздушного транспорта Российской Федерации: НГСМ ГА РФ. Приказ № ДВ-126 от 17.10.92 г. М.: ДВТ МТ РФ, 1993. – 114 с.
2. Некипелов, Ю. Г. Авиационные топлива, смазочные материалы и специальные жидкости: учеб. пособие / Ю. Г. Некипелов. – Киев: КИИГА, 1986. – 88 с.
3. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: справочник / И. Г. Анисимов, К. М. Бадыштова, С. А. Бнатов и др. – М.: Техинформ, 1999. – 596 с.
4. Химмотология в гражданской авиации: справочник / В. А. Пискунов, В. Н. Зрелов, В. Т. Василенко и др. – М.: Транспорт, 1983. – 248 с.
5. ОСТ 54-3-175-73-99. Авиатопливообеспечение. Применение авиационных горюче-смазочных материалов и специальных жидкостей. Противодокристаллизационная жидкость "И-М". Технические требования.
6. Рыбаков, К. В. Обезвоживание горюче-смазочных материалов / К. В. Рыбаков, Н. Н. Жулдыбин, В. П. Коваленко. – М.: Транспорт, 1979. – 181 с.
7. Руководство по технической эксплуатации складов и объектов горюче-смазочных материалов предприятий гражданской авиации. От 27.07.91 № 9/И.
8. ГОСТ 12.1.005-88. Общие санитарно-технические требования к воздуху рабочей зоны.
9. Ипатов, А. М. Снабжение и заправка летательных аппаратов топливом на оперативных аэродромах / А. М. Ипатов, Н. С. Алексагин, – М.: Транспорт, 1981. – 110 с.
10. Осипов, О. П. Оборудование и технические средства авиатопливообеспечения воздушных перевозок: Каталог-справочник / О. П. Осипов. – М.: НПФ «Агрегат», 2002. – 131 с.
11. ГОСТ 12.1.004-91 ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования.
12. ГОСТ 12.3.002-75 ССБТ. Процессы производственные. Общие требования безопасности.
13. Общие санитарные правила по хранению и применению метанола. Утв. зам. Главного врача СССР от 04.11.65 № 549-65.
14. ГОСТ 12.4.021-75 ССБТ. Системы вентиляционные. Общие требования.

15. Кельцев, Н. В. Основы адсорбционной техники: 2-е изд. / Н. В. Кельцев. – М., 1984. – 247 с.
16. Адсорбция в микропорах: Труды 5-й конфер. по теоретическим вопросам адсорбции. – М.: Наука, 1983. – 216 с.
17. Веницианов, Е. В. Динамика сорбции из жидких сред / Е. В. Веницианов, Р. Н. Рубинштейн. – М.: Наука, 1983. – 240 с.
18. Когановский, А. М. Дискуссия по докладам: В кн.: Физическая адсорбция из многокомпонентных фаз: Труды 2-й Всесоюзной конференции по теоретическим вопросам адсорбции. – М.: Наука, 1972. – С. 177-178.
19. Свойства органических соединений: Справочник / Под ред. А. А. Потехина. – Л.: Химия, 1984. – 520 с.
20. Хобсон, Д. П. Физическая адсорбция: В кн.: Новое в исследованиях поверхности твердого тела. Вып. 1. – М.: Мир, 1977. – С. 152-188.
21. Аксельруд, Г. А. Введение в капиллярно-химическую технологию / Г. А. Аксельруд, М. А. Альтшулер. – М.: Химия, 1983. – 264 с.
22. Гордон, А. Спутник химика: Пер. с англ. / А. Гордон, Р.Форд. – М.: Мир, 1976. – 541 с.
23. Исследование адсорбции паров ксилола на различных сорбентах: В сб.: Дисперсные системы в природоохранных технологиях / Сост. Н. М. Попова, К. Досумов, В. А. Махова и др. – Минск: АН Бел.ССР, АНК "Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова", 1991. – С. 60-73.
24. Зиканова, А. Диффузия углеводородов в цеолитах: В кн.: Адсорбция в микропорах / А. Зиканова, М. Кочиржик, А. Г. Безус. – М.: Наука, 1983. – С. 119-124.
25. Касаткин, А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А. Г. Касаткин. – М.: Химия, 1971. – 784 с.
26. Гороновский, И. Т. Краткий справочник по химии / И. Т. Гороновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч. – Киев: Наукова думка, 1987. – 829 с.
27. Тимофеев, Д. П. О механизме диффузии в гранулированных цеолитах: Адсорбенты, их получение, свойства и применение. Труды III Всесоюзного совещания по адсорбентам / Д. П. Тимофеев, Н. А. Твердохлеб. – Л.: Наука, 1971. – С. 172-175.
28. Химический энциклопедический словарь / Гл. ред. И. Л. Кнунянц. – М.: Сов. энцикл., 1983. – 792 с.
29. Природные цеолиты / Г. В. Цициашвили, Т. Г. Андроникашвили, Г. Н. Киров, Л. Д. Филизова. – М.: Химия, 1985. – 224 с.



30. Рудобашта, С. П. Массоперенос в системах с твердой фазой / С. П. Рудобашта. – М.: Химия, 1980. – 248 с.
31. Петрянов-Соколов, И. В. Коллоидная химия и научно-технический прогресс / И. В. Петрянов-Соколов. – М.: Наука, 1988. – 180 с.
32. Химическая энциклопедия: Т. 1. / Гл. ред. И. Л. Кнунянц. – М.: Сов. энцикл., 1988. – 623 с.
33. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя. – Л.: Химия, 1974. – 200 с.
34. Лукин, В. Д. Регенерация адсорбентов / В. Д. Лукин, И. С. Анцыпович. – Л.: Химия, 1983. – 216 с.
35. Волжинский, А. И. Регенерация ионитов. Теория процесса и расчет аппаратов / А. И. Волжинский, В. А. Константинов. – Л.: Химия, 1990. – 240 с.
36. Храмкина, М. Н. Практикум по органическому синтезу / М. Н. Храмкина. – Л.: Химия, 1988. – 312 с.
37. Лурье, А. А. Сорбенты и хроматографические носители: Справочник / А. А. Лурье. – М.: Химия, 1972. – 320 с.
38. Дубинин, М. М. Молекулярно-ситовое действие промышленных активных углей с различной микропористой структурой в статике и динамике адсорбции паров веществ с относительно крупными молекулами: Адсорбенты, их получение, свойства и применение. Труды III Всесоюзного совещания по адсорбентам / М. М. Дубинин, К. М. Николаев, Н. С. Поляков. – Л.: Наука, 1971. – С. 179–183.
39. М. М. Дубинин, К. М. Николаев, Н. С. Поляков, Н. И. Серегина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 761.
40. М. М. Дубинин, К. М. Николаев, Н. С. Поляков, в сб.: Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности, 1, Пермь, 1969, 97.
41. М. М. Dubinin. Chemistry and Physics of Carbon A. Monograph Series of Recent Advances. N. Y., 1966.
42. Курсовое проектирование деталей машин: Учеб. пособие для учащихся машиностроительных специальностей техникумов. – 2-е изд., перераб. и доп / С. А. Чернявский и др. – М.: Машиностроение, 1988. – 416 с.
43. Дунаев, П. Ф. Конструирование узлов и деталей машин: Учеб. пособие для техн. спец. ВУЗов / П. Ф. Дунаев, О. П. Леликов. – М.: Высшая школа, 1998. – 447 с.
44. Анурьев, В. И. Справочник конструктора- машиностроителя. Изд. 3-е, переработ. / В. П. Анурьев. – М.: Машиностроение, 1989. – 688 с.

45. ГОСТ 12.4.011-89 ССБТ. Средства защиты работающих. Общие требования и классификация.
46. ГОСТ 12.4.124-83 ССБТ Средства защиты от статического электричества. Общие технические требования.
47. Приказ Минздрава России от 14.03.96 № 90. "О порядке проведения предварительных медицинских осмотров работников и медицинских регламентах допуска к профессии".
48. Методические указания по определению вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Утв. Минздравом СССР 14.08.88 № 4604.
49. Методические указания по определению вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Утв. Минздравом СССР 07.04.83 № 2902.
50. ГОСТ 17.2.3.02-78 Охрана природы. Атмосфера. Правила установления допустимых выбросов вредных веществ промышленными предприятиями.
51. Никитин, Г. А. Специальное оборудование аэропортов / Г. А. Никитин, А. М. Ипатов. – М.: Транспорт, 1979. – 176 с.
52. ПУЭ-2001. Правила устройства электроустановок.
53. ГОСТ 12.1.030. Электробезопасность. Защитное заземление, зануление.
54. СО 153-34.21.122-2003. Инструкция по устройству молниезащиты зданий, сооружений и промышленных коммуникаций.
55. Отраслевые правила по охране труда при работе со спецжидкостями в организациях гражданской авиации. Утв. пр. Минтранса России от 20 марта 2003 года № 27.
56. Родикова, Л. Н. Организация и нормирование труда на предприятиях машиностроения / Л. Н. Родикова. – Красноярск: КГТУ, 1997. – 242 с.
57. Родикова, Л. Н. Организация конструкторской подготовки производства: Учеб. пособие / Л. Н. Родикова. – Красноярск: КГТУ, 2003. – 233 с.

## **ПРИЛОЖЕНИЕ**